



Définition, modélisation et validation expérimentale d'une capacité de stockage thermique par chaleur latente adaptée à une centrale thermodynamique solaire à basse température

Fabien Roget

► To cite this version:

Fabien Roget. Définition, modélisation et validation expérimentale d'une capacité de stockage thermique par chaleur latente adaptée à une centrale thermodynamique solaire à basse température. Autre [cond-mat.other]. Université de Toulon, 2012. Français. NNT : 2012TOUL0004 . tel-01165053

HAL Id: tel-01165053

<https://theses.hal.science/tel-01165053>

Submitted on 18 Jun 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École Doctorale 352
Laboratoire IM2NP

THÈSE présentée par : **Fabien ROGET**

soutenue le : 11 Juin 2012

pour obtenir le grade de Docteur en Physique et Sciences de la Matière
Spécialité : Sciences des matériaux, Physique, Chimie et Nanosciences

Définition, modélisation et validation expérimentale d'une capacité de stockage thermique par chaleur latente adaptée à une centrale thermodynamique solaire à basse température

Rapporteurs :

Mr. Jacques LACAZE Directeur de Recherche. *CIRIMAT, Toulouse.*
Mr. Jean-Pierre BEDECARRATS Maître de Conférences (HDR). *LaTEP, Pau.*

Examineur :

Mr. Xavier PY Professeur. *PROMES, Perpignan.*

Directeurs de thèse :

Mr. Claude FAVOTTO Maître de Conférences (HDR). *IM2NP, Toulon.*
Mr. Jacques ROGEEZ Directeur de Recherche. *IM2NP, Aix-Marseille III.*

Industriel invité :

Mr. Christian LENOTRE Ingénieur Centrale Marseille. *Société SAED, Valbonne.*

Contact

Fabien ROGET

IM2NP/CNRS

Université du Sud Toulon-Var

Bâtiment R

BP 20132 - 83957 La Garde Cedex

Tel : +33(0)4 94 14 23 09

fabien.roget@im2np.fr



Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur M. WOHRER, Président de SAED à l'origine de ce beau projet de recherche, pour m'avoir accordé sa confiance pendant ces trois ans et Monsieur C. LENOTRE, Directeur Général Délégué de l'entreprise, pour son implication dans le projet du début à la fin et sa précieuse expérience en matière de stockage de l'énergie par chaleur latente.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur D. ROSSI, Ingénieur ENSPM, dont les travaux antérieurs ont permis d'impliquer dans le projet l'équipe de recherche de l'Université de Toulon.

« Une thèse, c'est une belle aventure scientifique, mais c'est aussi et avant tout une aventure humaine... » me confiait mon directeur de thèse le Docteur C. FAVOTTO, au retour d'une mission à l'autre bout de la France. Je tiens à le remercier tout particulièrement pour son soutien, son implication et ses conseils, mais aussi pour les bons moments extra-universitaires passés en sa compagnie et celle de son épouse.

J'adresse également de chaleureux remerciements à son mentor et ami, le Professeur P. SATRE, pour avoir pris le temps de me transmettre une partie de son savoir en matière de calorimétrie avant de prendre sa retraite, et pour les sorties en bateau, aussi.

Je tiens à exprimer la plus grande gratitude et les moins entropiques des remerciements à mon co-directeur de thèse, le Directeur de Recherche J. ROGEZ. Pour toutes ses réponses apportées à mes questions, ses dessins et ses explications qui transmettent sa passion de la thermodynamique, de la science, et des moules au roquefort.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur D. HAILLOT, Maître de conférences à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA) et ancien salarié de SAED, pour ses conseils et pour avoir rendu possible le rapprochement avec sa nouvelle équipe de recherche du Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés.

J'adresse ma gratitude et mon profond respect à Monsieur J.-P. BEDECARRATS, Maître de conférences – HDR à l'UPPA, pour l'attention consacrée à l'égard de mon travail, pour avoir accepté de mettre à notre disposition une cuve de stockage instrumentée, pour avoir partagé son savoir en matière de modélisation du changement de phase et enfin, pour avoir accepté de juger ce travail et faire partie du Jury.

Je suis très sensible à l'honneur que me font Messieurs J. LACAZE, Directeur de Recherche au CNRS dans l'Université de Toulouse, d'avoir accepté de juger ce travail et X. PY, Professeur de l'Université de Perpignan Via Domitia, d'avoir présidé le Jury.

Ces trois ans de recherche ont évidemment soulevé beaucoup de questions, scientifiques, techniques et parfois plus personnelles. Si bon nombre de réponses se trouvent dans les écrits, il est souvent plus rapide de demander à *ceux qui savent*.

Je tenais donc à remercier ceux qui m'ont aidé dans ce travail : Pierre et Lucas, Ingénieurs de SAED ; Sonia et Céline, Doctorantes à l'USTV ; Christian et Madjid, Technicien et Maître de conférences de l'IM2NP ; Gaëlle, Responsable du PEB ; Nathalie, Manager de l'équipe technique de Setaram ; mon père Bernard, futur retraité de l'Education Nationale ; sans oublier Elsa, mon infirmière personnelle.

Merci enfin à tous ceux qui m'ont soutenu de près ou encouragé de loin : À ma mère Hélène et à Anne, ma sœur Anne. À mes grands-parents Yvette et Henri, et aux cousin(e)s. À mes chers coloc's du boulevard Mège pour l'accueil à Toulon, aux voisins de la place Sophie Laffitte pour l'accueil à Sophia, aux Excursionnistes Toulonnais pour les belles ascensions, et à la Chourmo pour les balèti provençaux. À tous mes amis fidèles qui – je n'en doute pas – liront cette thèse du début à la fin : Alex, Bougnat, Caro, Cha, Clairon, Clo, Éric, G'rem, Jipé, les Julie, Loïc, Maxou, Nico, Wil', YooRee... Ne serait-ce que pour m'avoir sans cesse demandé : « *Alors, le chercheur, t'as trouvé ?* »...

Fabien.

Résumé

Ce travail est effectué dans le cadre d'une thèse Conventions Industrielles de Formation par la Recherche (CIFRE) entre l'entreprise Sophia Antipolis Énergie Développement (SAED) à Valbonne et l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP) – CNRS – Université du Sud Toulon-Var.

L'objectif de cette collaboration est l'évaluation du potentiel technico-économique de divers matériaux pour le stockage de l'énergie thermique par chaleur latente, adapté aux niveaux de température des capteurs solaires développés par SAED. En effet, le stockage de l'énergie est un des principaux verrous technologiques reconnus pour les procédés ayant recours à des énergies renouvelables intermittentes et en particulier pour les centrales héliothermodynamiques.

Après une introduction sur le potentiel et l'intérêt des centrales solaires thermodynamiques à basse température, un bref état de l'art des principaux types de stockage de l'énergie est présenté. Le deuxième chapitre aborde plus en détail le principe du stockage thermique par chaleur latente et recense une centaine de matériaux sélectionnés dans la littérature pour leur changement de phase dans la gamme de température 70 - 140°C. Les critères de sélection retenus y sont exposés.

Des analyses thermiques par calorimétrie différentielle à balayage sont effectuées de façon systématique sur les différents Matériaux à Changement de Phase (MCP) sélectionnés. Les résultats de ces mesures, présentés dans le chapitre III, caractérisent avec précision le comportement de ces matériaux au chauffage. La transformation au refroidissement est étudiée au moyen d'un dispositif conçu spécifiquement pour représenter au mieux les conditions imposées dans une enceinte industrielle. Cette étude, présentée dans le chapitre IV, permet d'affiner la sélection des MCP pour ne garder que ceux dont la réversibilité du changement d'état est compatible avec une utilisation industrielle en tant que milieu de stockage de l'énergie thermique. Les chapitres V et VI permettent d'étudier plus en détails les spécificités de deux types de MCP que sont les polyols et les mélanges eutectiques de nitrates.

Le dernier chapitre est consacré à la modélisation des échanges thermiques au sein d'une cuve de stockage contenant un MCP encapsulé. L'objectif est de disposer d'un outil de prédiction des performances d'une unité de stockage par chaleur latente, afin d'analyser l'influence des différentes solutions envisagées sur le productible d'une centrale thermodynamique solaire et leur impact sur le coût du kWh électrique produit.

Mots clés : stockage de l'énergie thermique, centrale héliothermodynamique, matériaux à changement de phase, MCP, chaleur latente, sels hydrates, polyols, eutectiques de nitrates, énergie renouvelable.

Abstract

This work of thesis is done within the framework of industrial agreements research training, between the company Sophia Antipolis Energie Développement (SAED) in Valbonne, and the Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP) – CNRS – University Sud Toulon-Var.

The aim of this collaboration is to investigate the technical and economic potential of various materials for thermal energy storage by latent heat, suitable for temperature levels of the solar collectors developed by SAED. Indeed, energy storage is a major technological barrier to the process resorting to intermittent renewable energies and especially for thermodynamic solar power plants.

After an introduction on the potential and interest of solar power plants working at low temperature, a brief state of art of the main types of energy storage is presented. The second chapter addresses in detail the principle of thermal storage by latent heat and identifies a hundred of selected materials from the literature for phase change in the temperature range 343 - 413 K. The selection criteria are exposed.

Thermal analyses by differential scanning calorimetry are carried out systematically on the various selected Phase Change Materials (PCMs). The results of these measurements, presented in chapter III, accurately characterize the material behavior when heated. The transformation on cooling is studied using a device specifically designed in order to be more representative of conditions found in an industrial enclosure. This study, presented in chapter IV, allows refining the selection of PCMs retaining only those whose phase change reversibility is compatible with an industrial use as medium for thermal energy storage. Chapters V and VI are used to study in further detail the specifics of two types of MCP, respectively polyols and eutectic mixtures of nitrates.

Final chapter deals with the modeling of heat transfer into a storage tank containing encapsulated PCM. The aim is to provide a tool for predicting the performance of a latent heat storage unit, in order to analyze the influence of different options on the solar power plant energy yield and their impact on the kWh cost.

Keywords : thermal energy storage, thermodynamic solar power plant, phase change material, PCM, latent heat, salt hydrates, polyols, nitrate eutectics, renewable energy.

Sommaire

CHAPITRE PREMIER	CONTEXTE DE L'ÉTUDE	1
I.1.	Introduction.....	3
I.2.	Sophia Antipolis Energie Développement	13
I.3.	Différents types de stockage d'énergie.....	21
	Bibliographie du Chapitre Premier.....	35
CHAPITRE II	MATÉRIAUX À CHANGEMENT DE PHASE.....	37
II.1.	Principe du stockage thermique par changement de phase	38
II.2.	Critères de sélection des MCP	43
II.3.	Première sélection de MCP	47
	Bibliographie du Chapitre II	56
CHAPITRE III	MESURES DES ENTHALPIES ET TEMPÉRATURES DE CHANGEMENTS DE PHASE	61
III.1.	Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	62
III.2.	Matériaux testés.....	68
III.3.	Récapitulatifs des essais par DSC	99
	Bibliographie du Chapitre III.....	103
CHAPITRE IV	MESURES DU DEGRÉ DE SURFUSION.....	105
IV.1.	Conception du calorimètre « eXtra Large »	106
IV.2.	Matériaux testés.....	112
IV.3.	Conclusions des essais calorimétriques « XL »	126

CHAPITRE V POLYOLS.....	127
V.1. Germination des polyols.....	128
V.2. Mesures de densités liquides	146
V.3. Étude du vieillissement de l'érythritol	151
V.4. Récapitulatifs de l'étude des polyols	155
Bibliographie du Chapitre V	157
CHAPITRE VI EUTECTIQUES DE NITRATES.....	161
VI.1. Mélanges eutectiques	162
VI.2. Recherche des compositions eutectiques	168
VI.3. Essais dans le calorimètre XL.....	177
VI.4. Densités liquides	181
VI.5. Récapitulatifs de l'étude des eutectiques de nitrates.....	182
Bibliographie du Chapitre VI.....	183
CHAPITRE VII MODÉLISATION	185
VII.1. Introduction.....	187
VII.2. Principe du modèle et hypothèses	189
VII.3. Différentes configurations	201
VII.4. Prototype expérimental d'une cuve de stockage	208
VII.5. Résultats de la modélisation.....	209
VII.6. Améliorations futures du modèle	220
Bibliographie du Chapitre VII	221
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	222
ANNEXES	228

CHAPITRE PREMIER

CONTEXTE DE L'ÉTUDE

Sommaire

I.1.	Introduction.....	3
I.1.1.	<i>Enjeux énergétiques.....</i>	4
I.1.2.	<i>Énergie solaire.....</i>	8
I.1.3.	<i>Technologies de centrales héliothermodynamiques.....</i>	10
I.2.	Sophia Antipolis Energie Développement.....	13
I.2.1.	<i>Captation solaire</i>	14
I.2.2.	<i>Champ solaire innovant</i>	18
I.2.3.	<i>Centrale thermodynamique.....</i>	19
I.2.4.	<i>Objectifs de la thèse.....</i>	20
I.3.	Différents types de stockage d'énergie.....	21
I.3.1.	<i>Stockage mécanique</i>	21
I.3.2.	<i>Stockage électrique</i>	23
I.3.3.	<i>Stockage thermique</i>	27
	Bibliographie du Chapitre Premier	35

« J'ai inventé une lampe de poche qui fonctionne à l'énergie solaire...
Elle n'a qu'un dernier défaut : elle ne marche qu'en plein soleil. »

[André Franquin] *Extrait de la bande dessinée Gaston Lagaffe.*

I.1. Introduction

L'énergie solaire est la plus ancienne forme d'énergie utilisée par l'homme – et devrait être celle qui s'imposera dans les siècles à venir. Elle aura permis à l'homme des cavernes de survivre à des conditions de vie difficiles en lui apportant lumière, chaleur et même nourriture, à travers toute la chaîne alimentaire qui commence avec la photosynthèse des végétaux. Mais il souffrait déjà de ne pouvoir la stocker et l'utilisait sans même en être conscient, en réglant toute sa vie d'après l'alternance des jours et des nuits, d'après les variations cycliques des saisons.

Avec la découverte du feu, nos lointains ancêtres ont compris que le bois pouvait lui aussi éclairer et réchauffer. Cette nouvelle source d'énergie n'était plus tout à fait « gratuite », mais elle était très facile à stocker et disponible à tout moment. Cette ressource provenait pourtant bien, en fin de compte, de l'énergie solaire. C'est en effet à travers de longues et délicates conversions que les végétaux ont emmagasiné toute cette énergie sous forme de matière organique.

Bien plus tard, la découverte de réserves souterraines de combustibles fossilisés ou fossiles – le charbon, puis, bien après, le pétrole et le gaz – a permis l'arrivée de la grande industrie. Cette nouvelle forme d'énergie présentait des qualités bien supérieures à celles du bois : concentration des ressources, pouvoir calorifique bien plus élevé, facilité de mise en œuvre, de stockage et de transport.

Ces combustibles constituent la meilleure forme de stockage de l'énergie que l'on puisse imaginer¹. Un seul mètre cube de produit pétrolier contient de 10 000 à 13 000 thermies², alors que le même volume d'eau chaude n'accumule qu'une thermie par degré supplémentaire [1]. Ces importantes ressources ont permis aux civilisations qui les exploitaient de se développer très rapidement, augmentant ainsi leur confort et leur espérance de vie.

Mais à trop brûler les réserves fossiles, l'humanité entière s'est retrouvée face à un double problème :

- Un dérèglement climatique extrêmement rapide, dont le GIEC³ estime que la probabilité qu'il soit la conséquence des activités humaines depuis 1950 est de plus de 90%, et qu'il menace sérieusement la survie de l'espèce.
- La raréfaction des combustibles fossiles sur lesquels reposent nos sociétés modernes et dont la pénurie est, à long terme, inévitable.

Pour faire face au défi énergétique qu'ils devront surmonter, les hommes doivent revoir leur politique de développement, et les principaux changements pourraient être :

- Les économies d'énergies, et notamment la récupération et la revalorisation des énergies dites « de bas niveau ».
- Le recours à des procédés qui respectent l'environnement en utilisant les sources d'énergie renouvelables, souvent intermittentes.

Ces deux voies posent, de façon aigüe, le problème du stockage de l'énergie.

¹ Exception faite des « combustibles » nucléaires, qui exploitent l'énergie de cohésion d'un noyau atomique.

² 1 th = 1 Mcal = 4,1868 MJ = 1,163 kWh.

³ Créé en 1988, le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat regroupe plus de 2500 scientifiques du monde entier.

I.1.1. Enjeux énergétiques

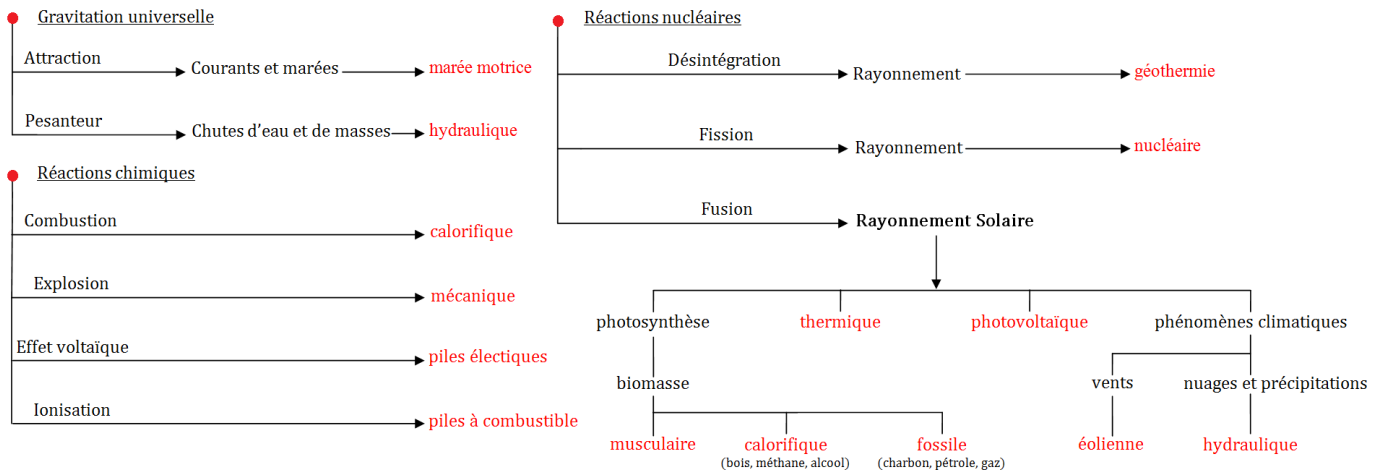


Figure 1-1 : Principales sources d'énergie

En termes d'énergie, la notion de «renouvelable » n'a de sens que si elle est ramenée à une temporalité humaine. En effet, il n'existe que quatre réservoirs primaires d'énergie, demeurant depuis la formation de notre système solaire : les atomes fusibles du Soleil, les atomes fissibles sur Terre, l'énergie thermique interne de la Terre et enfin le potentiel énergétique gravitationnel ou l'énergie cinétique relative des corps célestes. Toutes les autres formes d'énergie que nous connaissons ne sont que des réservoirs secondaires, formés par des processus naturels à partir de l'énergie des réservoirs primaires (Figure 1-1).

Ces réservoirs secondaires peuvent être considérés comme finis à l'échelle terrestre ou renouvelables, selon la vitesse à laquelle ils se rechargent. Le Tableau 1-1 donne les constantes de temps approximatives de recharge des principales ressources utilisées [2] :

Ressources Énergétiques	Unité de temps de recharge
Matériaux nucléaires	-
Combustibles fossiles	Millions d'années
Gradient thermique des océans	Centaines d'années
Biomasse	Années
Géothermie, Hydraulique	Jours - Années
Vent, Marées, Vagues	Jours - Heures
Masses thermiques	Heures

Tableau 1-1 : Constante de temps de recharge des ressources [2]

L'énergie est amenée à l'utilisateur par un vecteur énergétique, après transformation, conversion et mise en forme, pour être la mieux adaptée possible à l'application visée. L'électricité est sans doute le plus souple de ces vecteurs, mais on peut également citer la chaleur, l'hydrogène, l'eau, le pétrole et le gaz, etc.

L'énergie accumulée (en J ou Wh¹) est restituée sous forme de puissance (en W) pendant une certaine durée. Le terme de « stockage » contient donc la notion de quantité d'énergie, mais également de puissance instantanée disponible.

La Figure 1-2, proposée par HERMANN, illustre bien l'origine des différentes sources d'énergie utilisées par l'Homme. Les flux d'énergie, ou puissances, sont exprimés en térawatts ($\times 10^{12}$ W) et les réserves estimées en zettajoules ($\times 10^{21}$ J) [2].

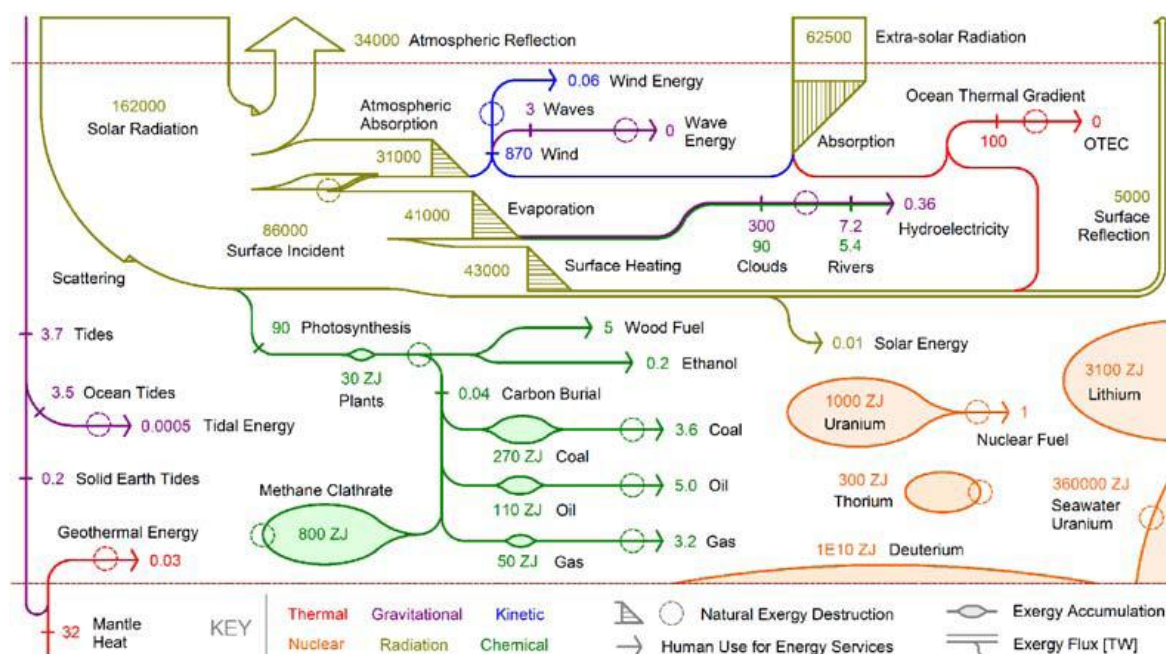


Figure 1-2 : Flux énergétiques et réserves mondiales d'énergie [2]

Le Joule est l'unité officielle, dérivée du Système International, et correspond au travail effectué par une force d'un Newton sur un mètre. C'est également l'énergie délivrée par une puissance d'un Watt en une seconde. Mais cette unité étant trop faible pour mesurer les productions ou consommations énergétiques à l'échelle mondiale, elle est très souvent remplacée par la tonne équivalent pétrole (tep²).

Chaque année, divers organismes tentent de faire un bilan des ressources mondiales connues et de la consommation annuelle d'énergie. Les résultats varient sensiblement d'une source à l'autre, selon la méthode d'évaluation employée ou selon les manœuvres stratégiques politiques et économiques, cherchant à cacher une partie des stocks – par exemple pour l'uranium à usage militaire – ou au contraire à gonfler les réserves des gisements – afin de défendre les intérêts de grands groupes pétroliers.

Quoi qu'il en soit, la plupart des organismes s'accordent à dire qu'avec une consommation mondiale des combustibles fossiles et nucléaires aussi importante (Figure 1-3) et des ressources de plus en plus difficiles à extraire, l'humanité pourrait avoir totalement épuisé des millions d'années de réserves naturelles d'ici 150 ans (Tableau 1-2).

¹ 3 600 J = 1 Wh.

² 1 tep = 11 628 kWh = 41,8 GJ.

	Consommation en 2010	Réserves (hors nouvelles découvertes)	
	[Gtep]	[Gtep]	[an]
Pétrole	4,0	189	47
Gaz naturel	2,9	165	57
Charbon	3,6	540	150
Uranium	0,62	65	105

Tableau 1-2 : Bilan des ressources mondiales, selon BP¹

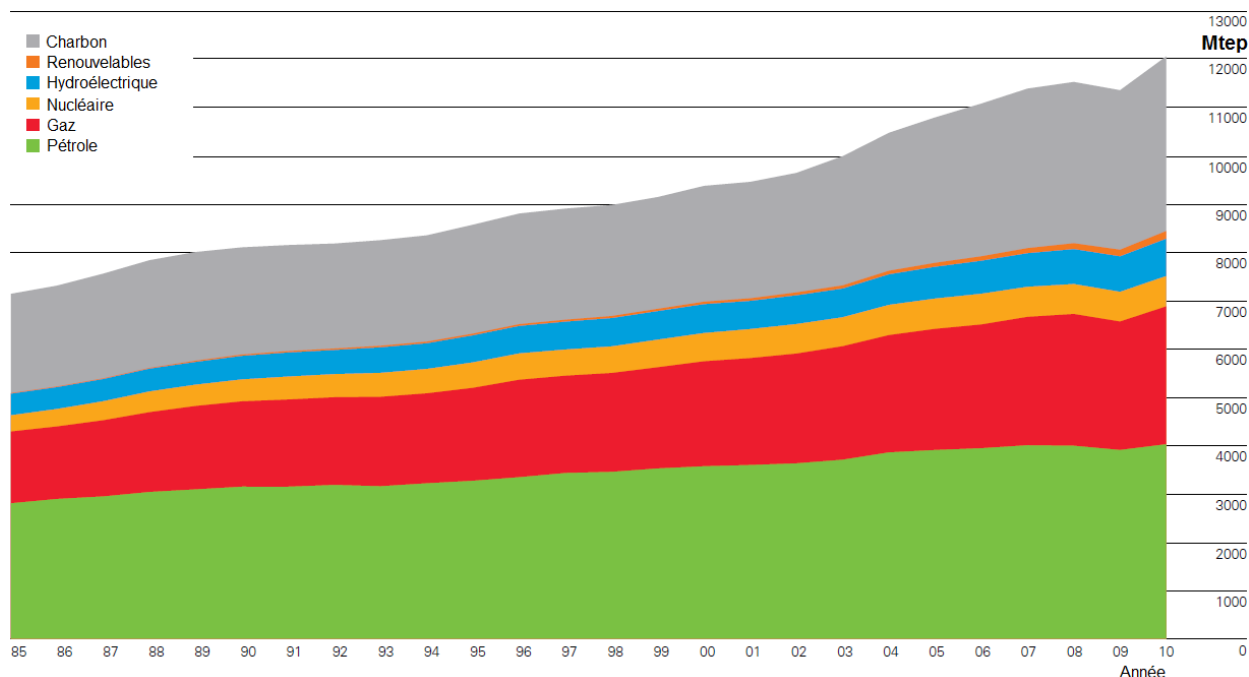


Figure 1-3 : Consommation mondiale d'énergie primaire, selon BP¹

Outre la raréfaction inévitable des réserves, l'exploitation massive des énergies fossiles, de par sa forte émission de dioxyde de carbone, contribue à augmenter l'effet de serre et le dérèglement climatique de la planète. Pour tenter de préserver un patrimoine nécessaire aux générations futures, l'Union Européenne² a adopté en décembre 2008 une série de propositions dans le domaine de l'énergie et du changement climatique, qui fixe les objectifs suivants, par rapport aux niveaux de 1990 :

- Diminuer de 20 % les émissions de gaz à effet de serre (30 % en cas d'accord international).
- Diminuer la consommation d'énergie de 20 % grâce à une meilleure efficacité dans son utilisation.
- Couvrir 20 % de nos besoins énergétiques grâce aux énergies renouvelables.

Ces objectifs concrétisent la tendance mondiale de lutte contre le changement climatique par la réduction des émissions de gaz à effet de serre, elle-même traduite par le Protocole de Kyoto, entré en vigueur le 16 février 2005 et ratifié en 2010 par 183 pays. Cet accord international relance enfin au niveau mondial les efforts de recherche pour élargir le « bouquet énergétique » et produire de l'énergie en minimisant les émissions de CO₂.

¹ British Petroleum Statistical Review of World Energy, June 2011.

² http://ec.europa.eu/climateaction/eu_action/index_fr.htm

Dans ce contexte, le développement des centrales solaires est enfin relancé. Comme au début des années 80 où, suite aux chocs pétroliers de 1973 et 1979, des recherches en matière de centrales héliothermodynamiques avaient abouti à des plates-formes expérimentales aux Etats Unis (Albuquerque, Barstow), en Espagne (Almería) et en France (Targassonne). Cependant au début des années 90, la stabilité du prix du pétrole et de nouvelles politiques énergétiques dans les pays industrialisés comme la France entraînaient un déclin de l'intérêt – principalement financier – pour ces technologies de production d'électricité par voie solaire thermodynamique.

Mais aujourd'hui le recours aux technologies solaires thermodynamiques est de nouveau envisagé, en raison de quelques caractéristiques spécifiques remarquables :

- Un stockage thermique pouvant permettre de produire « à la demande », en fonction des besoins énergétiques.
- De faibles émissions de CO₂ (< 20kg/MWh_{élec}).
- Une source énergétique inépuisable et non soumise aux fluctuations des marchés financiers.
- Un coût du kWh de plus en plus capable de concurrencer les énergies fossiles (entre 15 et 30 c€/kWh_{élec}).

Toutes ces raisons nous permettent d'espérer que notre futur et celui de nos descendants puissent ne pas dépendre uniquement de sources d'énergies monopolisables.

Mais avant de faire quelques rappels sur le gigantesque potentiel de l'énergie solaire, voici quelques exemples simples et concrets fixant des ordres de grandeurs de consommations d'énergie puisées dans la vie courante :

- La consommation mondiale d'énergie primaire en 2009 est estimée à 11 160 Mtep, soit près de **130 PWh** (10¹⁵ Wh).¹
Cela correspond à une augmentation de près de 24% depuis 1999.
- En moyenne, l'énergie finale consommée en France en 2009 correspond, toutes énergies confondues, à environ **45 MWh/an/habitant**.¹
- Un camion de 10 tonnes lancé à 100 km/h, possède seulement **1 kWh** d'énergie cinétique. Dans ce camion se trouve une batterie au plomb de 30 kg qui permet de stocker environ la même énergie, soit **1 kWh**.
- La quantité d'énergie contenue dans **1 kWh** permet de :
 - Parcourir 1 km avec une voiture qui consomme 8 l/100km.
 - Faire fonctionner un réfrigérateur pendant une journée.
 - Fabriquer 200 g d'acier ou 100 g de plastique.

¹ British Petroleum Statistical Review of World Energy, June 2010.

I.1.2. Énergie solaire

Les radiations solaires constituent la plus grande entrée énergétique du système terrestre. Elles irradient la planète d'un flux de 1368 W/m^2 au-dessus de l'atmosphère. Son énergie lui provient de réactions de fusions nucléaires, qui transforment en son cœur l'hydrogène en hélium. On estime qu'environ $3,4 \times 10^{38}$ noyaux d'hydrogène (ou protons) sont convertis en hélium chaque seconde, ce qui libère quelques 383 yottajoules ($\times 10^{24} \text{ J}$) par seconde. Le rayonnement qui pénètre dans l'environnement terrestre est réfléchi ou absorbé/réémis pendant sa traversée des différentes couches de l'atmosphère (Figure 1-4), modifiant qualitativement et quantitativement le spectre électromagnétique qui parvient au sol.

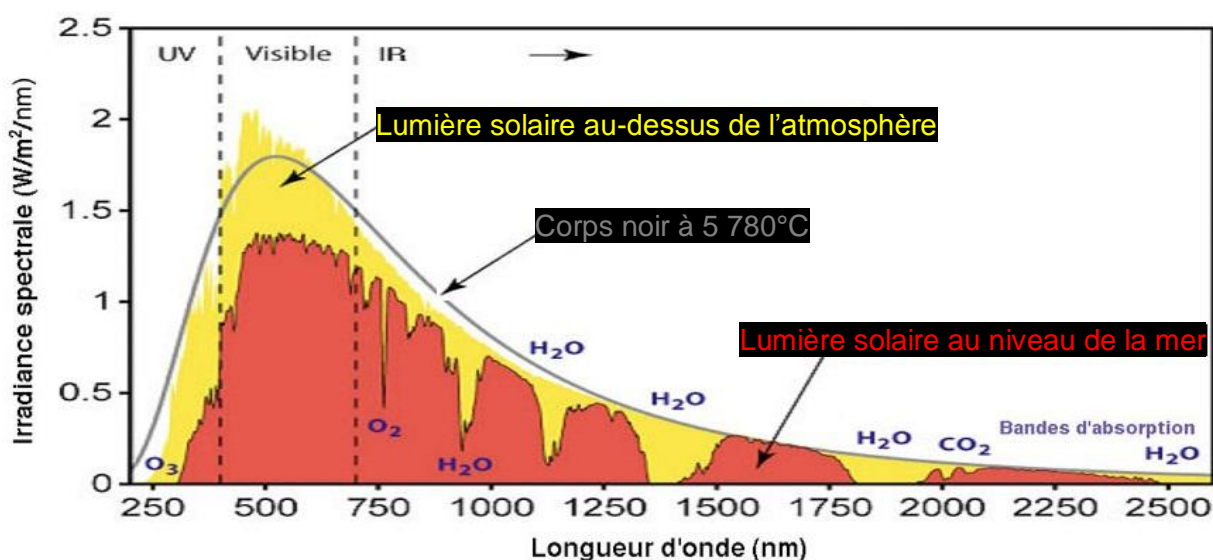


Figure 1-4 : Spectre électromagnétique solaire

Ainsi, en moyenne sur le globe, seulement 53% de l'énergie solaire primaire entrant dans l'atmosphère atteint finalement le sol. Sur les 162 PW solaires atteignant la Terre (Figure 1-2), 42 PW sont immédiatement réfléchis et diffusés dans l'atmosphère supérieure, dont 34 PW sont directement renvoyés dans l'espace, 31 PW sont convertis en énergie thermique dans l'atmosphère et donnent naissance aux vents. Il reste approximativement 86 PW de puissance solaire incidente au niveau du sol, qui réchauffe la surface de la Terre ou contribue à l'évaporation de l'eau [2].

Ces 86 PW de puissance solaire utile fournissent en 1h30 la totalité de l'énergie primaire consommée par l'humanité toute entière en 2009. De cet énorme potentiel (Figure 1-5) découle le constat de Patrick JOURDE¹ et Jean-Claude MULLER² : seulement « 5 % de la surface des déserts permettrait de produire toute l'électricité de la planète ».

¹ Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA)

² Laboratoire de PHysique et Applications des SEmiconducteurs (PHASE - CNRS).

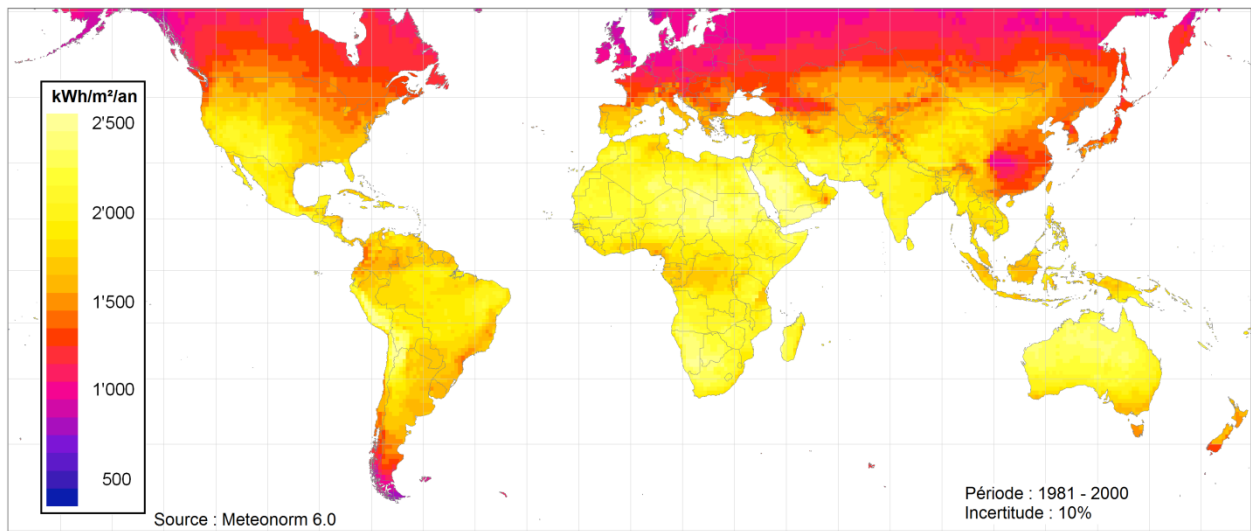


Figure 1-5 : Cartographie du rayonnement global annuel incident au niveau du sol

Le rayonnement solaire global se décompose en fait en deux types de rayonnements :

- Le rayonnement direct : il n'a pas été perturbé par l'atmosphère terrestre et parvient au sol en ligne droite depuis le soleil.
- Le rayonnement diffus : il provient de la voûte céleste et est la conséquence des phénomènes de réflexion et de diffusion dans l'atmosphère ou de réflexions diverses. Il représente en moyenne près de 25% de l'énergie solaire incidente.

La somme de ces deux composantes donne le rayonnement global. En réalité, la part de rayonnement direct et diffus dans le global varie fortement en fonction du climat et de l'environnement local (nuages, relief, albédo du sol, etc.)

L'énergie solaire est à l'origine de la vie sur terre, grâce à son apport de chaleur et de lumière. Elle rend possible la présence d'eau à l'état liquide, la photosynthèse des végétaux et tous les développements ultérieurs de la vie. L'homme l'utilise depuis son apparition sur terre ; bien souvent de façon indirecte (bois, charbon, gaz, pétrole) mais moins souvent de façon directe (chauffage, séchage, etc.).

Pour autant, il a créé de nombreuses technologies permettant de produire chaleur ou électricité en utilisant directement cette source d'énergie (Figure 1-6). La principale distinction à faire repose sur la différence fondamentale entre le solaire thermique et le solaire photovoltaïque ; si un système solaire photovoltaïque utilise l'effet du même nom pour convertir directement une partie du rayonnement en électricité, un système thermique utilise l'énergie solaire pour produire de la chaleur en chauffant un fluide à plus ou moins haute température. Si la température du fluide est suffisante pour actionner un cycle thermodynamique, il est alors possible de produire de l'électricité. Cette filière correspond à celle des centrales solaires thermodynamiques, qui peuvent produire indépendamment (ou en cogénération) de la chaleur et de l'électricité.

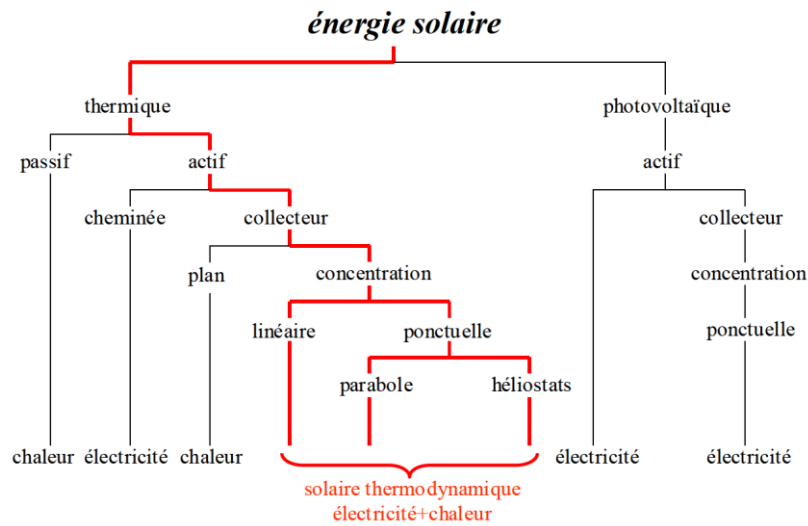


Figure 1-6 : Utilisations directes de l'énergie solaire [3]

I.1.3. Technologies de centrales héliothermodynamiques

On distingue en général trois grandes familles de centrales solaires thermodynamiques, schématisées sur la Figure 1-7 : les centrales à tour, les centrales à concentrateurs linéaires et les systèmes parabole/Stirling. Ces technologies solaires à concentration se différencient par leurs dimensions élémentaires, leurs coûts et leurs performances optiques [3].

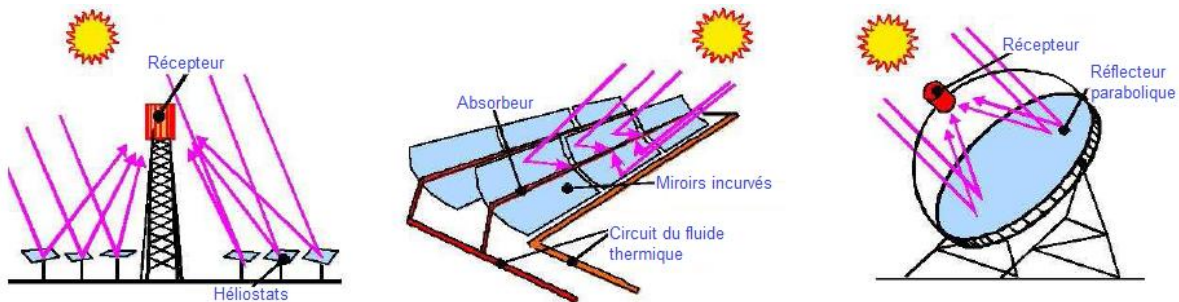


Figure 1-7 : Les trois familles de centrales solaires à concentration

Dans une centrale à tour, un champ de miroirs sur deux axes permettant le suivi du soleil – appelés héliostats – concentre le rayonnement direct au sommet d'une tour où un récepteur le convertit en chaleur avant de le transmettre à un fluide caloporteur (sels fondus, eau sous pression, huile, air) ou directement au fluide de travail du cycle thermodynamique. Les systèmes linéaires utilisent le plus souvent des concentrateurs cylindro-paraboliques qui concentrent le rayonnement direct le long d'une focale linéaire. Au niveau de cette focale, le fluide caloporteur circule dans un tube en verre sous vide. Enfin, les systèmes parabole/Stirling sont constitués d'une parabole qui suit le soleil en pivotant sur deux axes pour concentrer le rayonnement direct sur un récepteur solaire placé au niveau de la focale et servant de source chaude à un moteur Stirling. Le Tableau 1-3 résume les performances typiques de ces trois technologies solaires.

Type de centrale	Tour	Linéaire	Parabole/Stirling
Puissance thermique	10 - 100 MW	30 - 300 MW	1 - 200 kW
Température de travail	450 - 1000 °C	270 - 450 °C	600 - 1200 °C
Prix du champ solaire	140 - 220 €/m ²	210 - 250 €/m ²	~ 150 €/m ²
Coût total d'investissement	3 - 4 €/W _{élec}	2,8 - 3,5 €/W _{élec}	10 - 14 €/W _{élec}

Tableau 1-3 : Principales caractéristiques des centrales solaires thermodynamiques [4]

La filière solaire thermodynamique a, comme toutes les énergies renouvelables, pour intérêt majeur de permettre une diminution du recours aux énergies fossiles, et donc une limitation des émissions de gaz à effet de serre. Elle présente également d'autres avantages environnementaux, comme le temps de retour énergétique, une bonne durée de vie ou des composants pour la plupart recyclables (acier, verre, etc.) [3].

Les conversions solaire-thermique et thermique-électrique permettent l'insertion d'un stockage de l'énergie sous forme de chaleur, contrairement aux systèmes photovoltaïques ou éoliens qui ne peuvent bénéficier que d'un stockage électrique, avec les inconvénients qui leur sont propres. Une hybridation du système à l'aide d'une énergie d'appoint (fossile ou biomasse) est également envisageable. Si cette solution diminue les performances environnementales de la centrale, elle permet, au même titre que le stockage, de s'affranchir du caractère discontinu et aléatoire de la ressource solaire – du moins pour la plupart des régions du globe – et de faire concorder la production aux besoins énergétiques. Enfin, l'utilisation de l'énergie thermique dans la chaîne de conversion permet d'envisager des centrales solaires à cogénération électricité/chaleur, ou encore à cogénération électricité/dessalement d'eau de mer.

Le dernier grand intérêt des centrales solaires thermodynamiques est leur rendement énergétique relativement élevé. Le record instantané de la conversion solaire-électricité par voie thermodynamique a été établi par le système parabole/Stirling *Suncatcher* développé par l'industriel Stirling Energy System (SES). Le 31 Janvier 2008, sous un rayonnement direct de plus de 1000 W/m² et une température ambiante proche de 0 °C, ce rendement atteignait 31,25%.¹



Figure 1-8 : Suncatcher, par SES

¹ <http://www.energyefficiencynews.com>

Les technologies de centrales solaires thermodynamiques présentées précédemment utilisent toutes la concentration du rayonnement direct dans le but d'atteindre des températures suffisamment élevées pour entraîner un cycle thermodynamique, contrairement aux technologies solaires photovoltaïques ou thermiques à collecteurs plans qui permettent de convertir l'énergie du rayonnement global.

Ces centrales à concentration doivent donc être implantées de préférence dans les régions du globe où la composante directe du rayonnement est la plus importante tout au long de l'année. La Figure 1-9 du DNI (Direct Normal Insolation) annuel qui permet de visualiser ces régions – en jaune – est à comparer avec la Figure 1-5 du rayonnement global annuel.

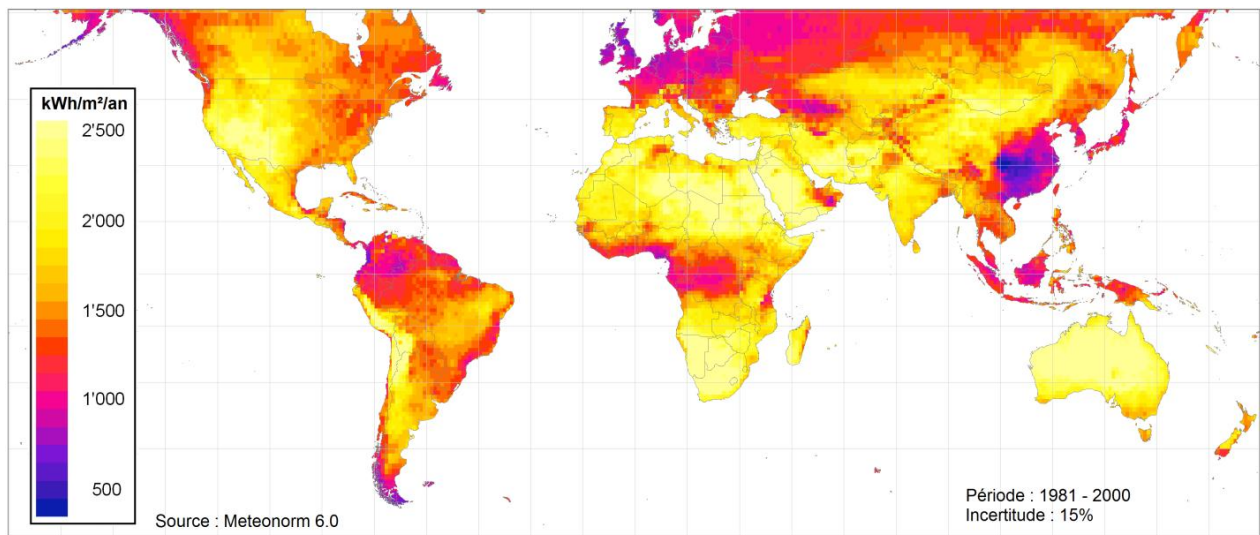


Figure 1-9 : Cartographie du rayonnement direct annuel au niveau du sol

Dans des conditions météorologiques favorables, sous un ensoleillement direct supérieur à 2000 kWh/m²/an, le coût de l'électricité normalisé (Levelized Electricity Cost, LEC) varie de 16 c€/kWh_{élec} pour une centrale cylindro-parabolique à 28 c€/kWh_{élec} pour un système parabole/Stirling. Ces coûts doivent être en rapport avec ceux du photovoltaïque (de l'ordre de 20 c€/kWh_{élec}), même s'ils sont supérieurs à ceux de l'éolien (de l'ordre de 10 c€/kWh_{élec}) [3].

Le coût de l'électricité produite par ces centrales solaires est très dépendant de la ressource, donc du lieu d'implantation. Il est donc possible, en l'état de l'art actuel des technologies, de déterminer les régions du monde où les centrales solaires à concentration sont économiquement plus rentables, comme l'illustre la Figure 1-10.

On y constate que de nombreuses zones, dont le nord de l'Europe, ne bénéficient pas d'un ensoleillement direct suffisant pour accueillir des centrales de ce type. À titre indicatif, le DNI annuel en France dépasse difficilement les 1500 kWh/m²/an. Ce n'est donc pas un hasard si pour ces pays les installations solaires concernent plutôt le photovoltaïque et les capteurs thermiques plans, qui peuvent profiter de la puissance transportée par le rayonnement diffus.

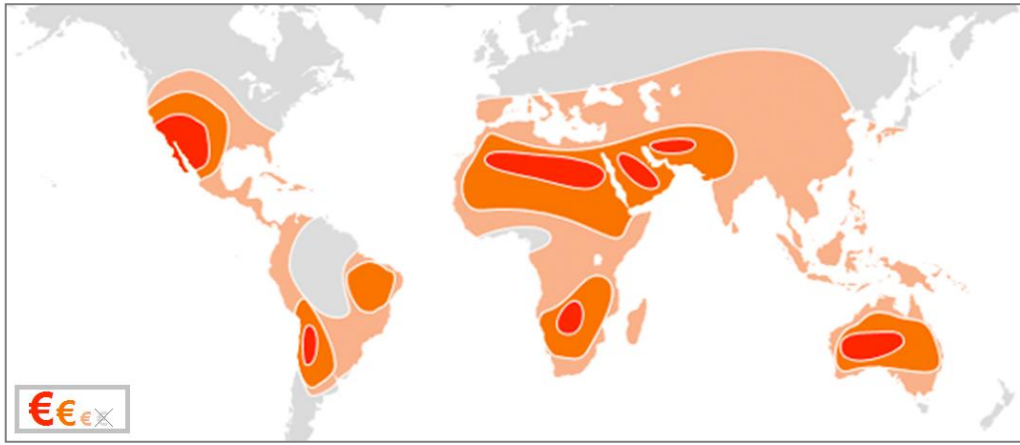


Figure 1-10 : Rentabilité économique des centrales solaires à concentration en fonction de la localisation

Constatant le fort potentiel de l'énergie solaire thermodynamique, mais également les limitations liées à la concentration, Didier Rossi, ingénieur diplômé de l'École Nationale Supérieure de Physique de Marseille, remporte en 2007 le Concours National d'aide à la Création d'Entreprise avec son projet THESEE¹ de centrale thermodynamique solaire « basse température et petite puissance ».

L'idée principale, développée par sa société Enthalpia Energy, alors en incubation dans les locaux de l'Université du Sud Toulon Var, est de réduire le coût global du kWh_{élec} en diminuant le coût du champ solaire. Pour cela, les technologies à concentration qui nécessitent un suivi solaire pour capter le rayonnement direct sont abandonnées au profit de capteurs solaires plans. Le choix se porte alors sur la technologie déjà bien avancée de capteurs « à tubes sous vide ». Utilisés habituellement pour la production d'eau chaude sanitaire dans les régions où la composante diffuse du rayonnement solaire est la plus importante, ces capteurs permettent de convertir avec une grande efficacité l'énergie thermique des photons, sans nécessiter de suivi solaire.

Cette idée de centrale thermodynamique « sans concentration » était dans l'air du temps à Sophia Antipolis, où une entreprise fût créée avec l'ambition d'utiliser la même technologie pour de grandes puissances, en réduisant les coûts de production, d'installation et de fonctionnement. En 2008, les deux projets sont fusionnés et Didier Rossi rejoint l'équipe de Sophia Antipolis Énergie Développement.

I.2. Sophia Antipolis Energie Développement

La société Sophia Antipolis Énergie Développement (SAED) est une start-up créée en Janvier 2008 par Michel Wohrer, Pierre Laffitte et Christian Lenôtre, qui propose un nouveau concept de production d'énergie solaire thermique industrielle basse température (80 – 150 °C), à bas coût et à faible impact environnemental.

Cette technologie innovante de production thermique s'adresse aux applications solaires thermiques industrielles (de 5 à 100 MW_{th}) telles que les *process* industriels, le chauffage urbain, la climatisation urbaine, le dessalement d'eau de mer, le *fuel saving* – économies de combustibles par préchauffage solaire – et permet également la production électrique par voie thermodynamique (de 0,5 à 10 MW_{élec}), en bénéficiant d'une fonction stockage d'énergie particulièrement demandée.

¹ THErmodynamique Solaire Et Electricité

I.2.1. Captation solaire

L'histoire des capteurs thermiques à basse température remonte au XVIII^{ème} siècle lorsque H. B. DE SAUSSURE met en évidence l'effet de serre obtenu par un vitrage au-dessus d'un absorbeur dans un caisson isolé. Il faut cependant attendre 1891 pour que C. L. KEMP brevète le premier chauffe-eau solaire [5].

Aujourd'hui, le solaire thermique couvre une grande variété d'applications utilisant la chaleur solaire. On distingue trois champs principaux :

- *Le solaire « passif »* : il s'agit de tirer parti du rayonnement solaire avec une architecture adaptée permettant de limiter les besoins d'éclairage et de chauffage.
- *Le solaire thermique « actif »* : il s'agit principalement de la production de chaleur basse température pour l'eau chaude sanitaire, le chauffage des piscines ou des locaux.
- *Le solaire thermique « à concentration »* : il fournit de la chaleur haute température par concentration du rayonnement.

Dans le domaine du solaire thermique actif sans concentration, on dénombre de nombreux types de capteurs solaires, selon le type d'application considérée et le niveau de température désiré. Les capteurs de type « plan vitré » représentent la solution la plus économique pour les basses températures (Figure 1-11-a). Mais en raison de leurs importantes pertes thermiques – causées en grande partie par convection dans l'air entre l'absorbeur et le vitrage – ils sont assez sensibles au niveau d'ensoleillement et à la température ambiante, ce qui limite leurs performances thermiques.

Afin de diminuer les pertes thermiques et obtenir de meilleurs rendements sous des climats froids ou peu ensoleillés, deux méthodes sont envisageables : créer un vide entre l'absorbeur et le vitrage pour diminuer les échanges convectifs, ou réduire la surface d'ouverture des capteurs par l'ajout de réflecteurs.

Bien que plusieurs essais aient été réalisés pour construire des capteurs « plans vitrés sous vide », ils ne semblaient pas pouvoir garantir un succès commercial en raison notamment d'une grande fragilité. La configuration la plus évidente pour un capteur sous vide est le cylindre, ou tube en verre. Il en existe de nombreuses variantes sur le marché qui appartiennent à la famille des capteurs solaires à « tubes sous vide » (Figure 1-11-b).

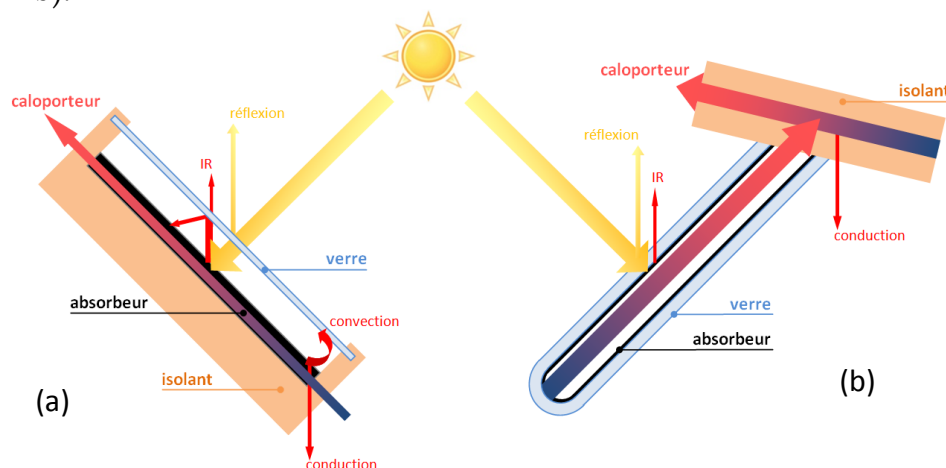


Figure 1-11 : Capteurs solaires thermiques sans concentration

➤ **Le tube sous vide :**

Il existe deux types de tube sous vide : les tubes à *soudure verre-métal*, et les tubes à *effet thermos* (Figure 1-12). Les premiers sont constitués d'une seule paroi de verre et leur vide est effectué à l'intérieur, tout autour de l'absorbeur. Cette solution permet d'avoir une très bonne isolation grâce au volume sous vide, mais nécessite une excellente étanchéité entre la conduite en métal et le verre, souvent réalisée à l'aide d'une soudure. Ces tubes sont onéreux, et doivent tenir compte des phénomènes de dilatation dus aux amplitudes thermiques (risque de casse du tube en verre). Plus répandus, les tubes à effet thermos sont composés d'une double paroi en verre qui permet de mettre sous vide l'extérieur du tube. Le principal avantage est que le tube en verre devient indépendant du système d'extraction de la chaleur : il n'y a plus de contraintes de dilatation et il est beaucoup plus facile de remplacer un tube en cas de casse ou de perte de qualité du vide.

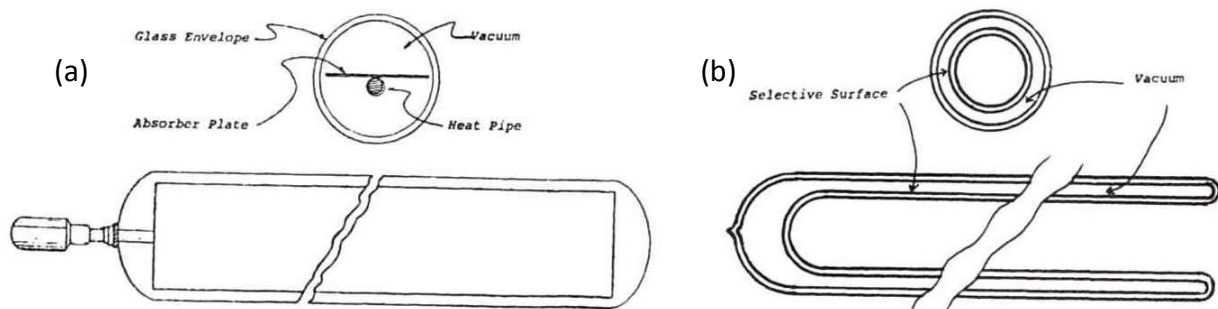


Figure 1-12 : (a) Tube à soudure verre-métal ; (b) Tube à effet thermos [6]

➤ **L'absorbeur :**

Les premiers absorbeurs étaient peints en noir afin d'absorber un maximum d'énergie lumineuse. Cependant, la couleur noire a pour inconvénient d'avoir un rayonnement important dans l'infrarouge (IR), provoquant des pertes thermiques radiatives considérables lorsque la température de l'absorbeur s'élève, diminuant alors l'intérêt de la mise sous vide. C'est pour cette raison que la plupart des absorbeurs sont traités, afin d'obtenir un corps noir dont le rayonnement IR est beaucoup plus faible. On parle de surfaces « sélectives », car elles absorbent bien le rayonnement solaire visible où se situe la grande partie de l'énergie provenant du Soleil, mais réémettent peu dans l'infrarouge par rayonnement de l'absorbeur.

La sélectivité de l'absorbeur est définie par le rapport entre le coefficient d'absorption (α) et l'émissivité (ϵ) de la surface. En général, une combinaison de plusieurs couches est utilisée (Figure 1-13). Les premières surfaces sélectives étaient constituées de cuivre recouvert d'une couche d'oxyde de cuivre noir. Puis des combinaisons d'aluminium, chrome noir, nickel ou nickel-cuivre ont été utilisées : très résistantes à l'humidité ou l'oxydation des températures extrêmes tout en étant en mesure de conserver des propriétés sélectives... mais inévitablement plus coûteuses.



Figure 1-13 : Différentes couches déposées sur le verre intérieur pour former une surface sélective

Les valeurs typiques de ces surfaces sélectives sont comprises entre 0,90 et 0,96 pour l'absorption, et 0,10 à 0,05 pour l'émissivité. En laboratoire, des émissivités de 0,02 ont pu être obtenues. Plus la sélectivité de la surface est importante, plus la température de stagnation de l'absorbeur sera élevée.

Le verre extérieur est également traité, pour limiter les réflexions qui représentent 8 à 9% du rayonnement incident lorsque le verre n'est pas traité. Une couche anti-réflexion permet dans certains cas d'améliorer le rendement optique du capteur de 2 à 4 % [7].

➤ L'extraction de la chaleur :

Le transfert de la chaleur depuis l'absorbeur vers le fluide caloporteur peut s'effectuer de deux façons : soit par *circulation directe* du fluide dans un tube en contact avec l'absorbeur, soit par l'adjonction d'un *caloduc*. Dans le premier cas, le fluide caloporteur circule à l'intérieur de chaque tube en verre pour en extraire la chaleur de l'absorbeur. Cette circulation peut être « concentrique », comme sur le capteur Vitosol 200-T de Viessmann (Figure 1-14), ou bien « en U », ce qui est le cas sur de nombreux capteurs du commerce. Dans ce procédé, le fonctionnement est semblable à celui d'un capteur plan classique, avec l'avantage de l'isolation sous vide. Le principal inconvénient de ce transfert de chaleur réside sur les pertes de charges accumulées par le caloporteur au passage de chaque tube, qui peuvent devenir problématiques pour les grands champs de capteurs.



Figure 1-14 : Transfert de chaleur par circulation directe concentrique sur le capteur Vitosol 200-T

Dans les capteurs à caloducs, le fluide caloporteur ne circule pas à l'intérieur du tube sous vide, mais uniquement dans le collecteur en haut du panneau. Ce sont les caloducs qui permettent d'extraire la chaleur de l'absorbeur pour la transmettre au collecteur (Figure 1-15).

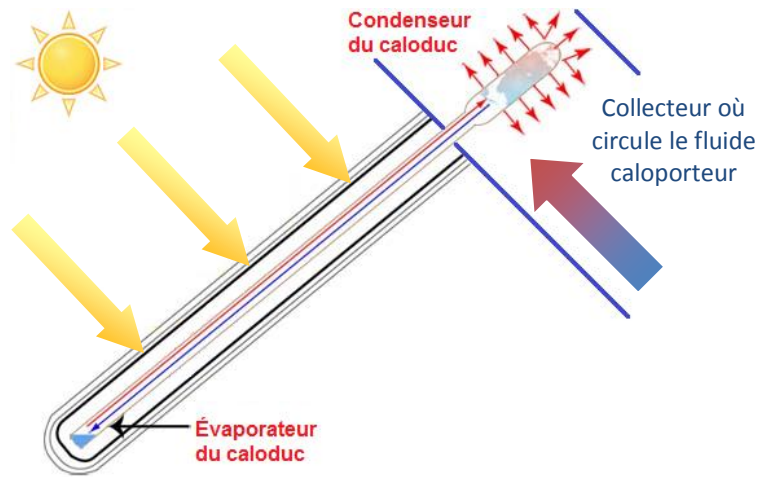


Figure 1-15 : Schéma de principe du transfert de chaleur par caloduc

Le caloduc est un tube hermétiquement scellé et sous un vide partiel, qui contient une petite quantité de matériau à changement de phase liquide-vapeur (type méthanol). L'échauffement de l'absorbeur entraîne l'évaporation du liquide, dont les vapeurs montent au sommet du caloduc où elles vont alors se condenser en échangeant de l'énergie avec le fluide caloporteur du collecteur. Le liquide formé retombe sous l'effet de la gravité vers l'évaporateur du caloduc. Le transfert de chaleur par évaporation/condensation permet de bénéficier de flux élevés pour des surfaces d'échange faibles, ce qui assure un meilleur fonctionnement pour les faibles niveaux d'ensoleillement.

Les systèmes à caloducs sont en général plus coûteux que ceux à circulation directe mais ils entraînent moins de pertes de charge sur la conduite principale. De plus, en cas de défaillance, les caloducs peuvent être plus facilement déconnectés et remplacés. Leur principal inconvénient est qu'ils dépendent de la gravité pour transférer la chaleur et qu'ils doivent par conséquent fonctionner avec un angle minimal d'inclinaison.

➤ Les réflecteurs :

Les pertes thermiques d'un capteur tubulaire sont proportionnelles à la surface de l'absorbeur et donc au nombre de tubes du capteur. En ajoutant un réflecteur à l'arrière du capteur, il est possible d'augmenter l'énergie reçue par tube, en récupérant une partie du rayonnement solaire qui passe entre ceux-ci ou qui est réfléchi.

Le coût par unité de surface des réflecteurs est moindre en comparaison des tubes sous vide. Pour cette raison, certains capteurs tubulaires commercialisés aujourd'hui utilisent un réflecteur pour augmenter la production thermique. Mais dans le cas d'un champ de capteurs au sol, l'influence sur la « prise au vent » doit être prise en compte dans le dimensionnement du châssis. Le choix d'un réflecteur doit donc reposer sur un compromis entre performances optiques, thermiques, et surcoût engendré.

La Figure 1-16 illustre les principaux types de réflecteurs commercialisés pour des absorbeurs tubulaires : réflecteurs diffus, « en V », cylindriques ou « CPC ».

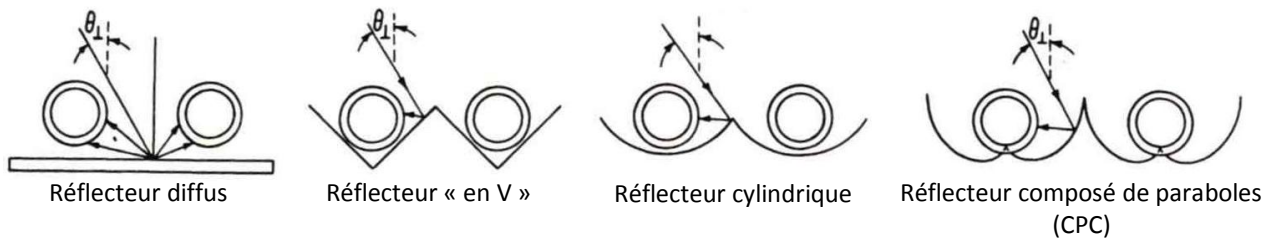


Figure 1-16 : Différentes formes de réflecteurs pour capteurs tubulaires [8]

D'un point de vue optique, le réflecteur CPC est le plus performant car il permet de réfléchir les rayons solaires vers l'absorbeur du tube quel que soit leur angle d'incidence, avec un certain effet de concentration (Figure 1-17). Son design plus complexe fait également de lui la plus onéreuse des solutions.

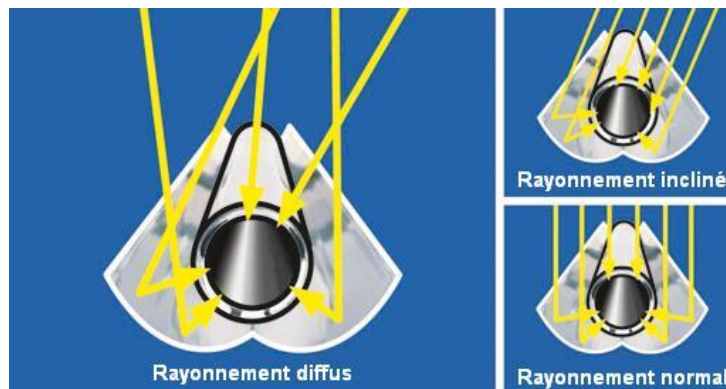


Figure 1-17 : Fonctionnement d'un réflecteur de type CPC

I.2.2. Champ solaire innovant

Les capteurs de SAED ont été conçus pour fonctionner sur des boucles de plusieurs centaines de mètres de longueur. Pour cette raison, il était impensable d'avoir recours à une extraction de la chaleur par circulation directe du fluide caloporteur dans tous les tubes. La longueur de la tuyauterie et le nombre de coudes nécessaires auraient rendu les pertes de charges sur la conduite principale rédhibitoires, et auraient augmenté le risque de fuites.

Une grande partie de l'innovation technologique proposée par SAED repose sur le design breveté de ses caloducs. Le classique caloduc tubulaire en cuivre (Figure 1-18) a été remplacé par une plaque en aluminium cintrée de type « roll-bond » (Figure 1-19).

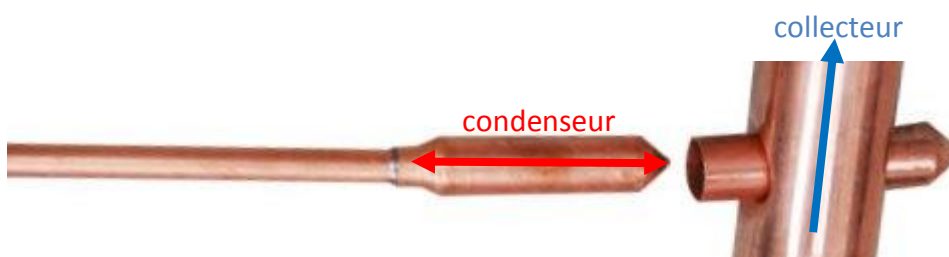


Figure 1-18 : Caloduc « classique » en cuivre

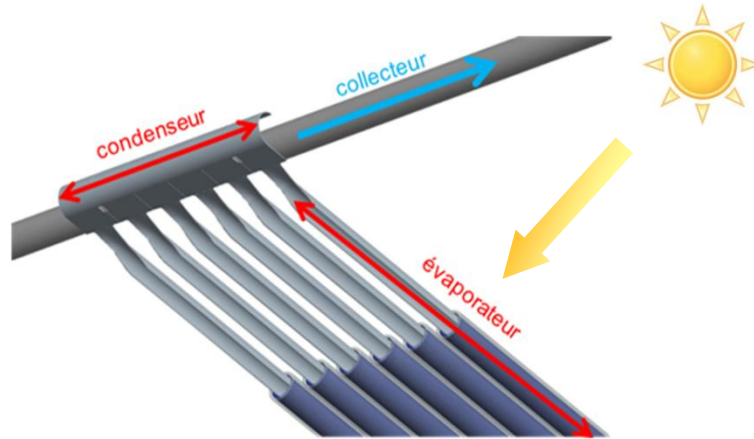


Figure 1-19 : Plaque de caloducs du champ solaire de SAED

Les caloducs sont réalisés par plaques, pour une production en série à moindre coût et une simplification de la pose ou du remplacement des capteurs. Des canaux permettent au fluide diphasique de transporter la chaleur en circulant de l'évaporateur au condenseur. Ce dernier n'est pas inséré dans le collecteur, mais est en contact avec la paroi de celui-ci. Les échanges thermiques se faisant par conduction, les pertes de charge sur le collecteur sont donc minimales, tout comme le risque de fuites.

I.2.3. Centrale thermodynamique

Les centrales thermodynamiques de SAED sont développées pour être très souples d'utilisation. Elles peuvent être décomposées en trois (Figure 1-20) :

- Une partie *production de l'énergie thermique* par voie solaire qui peut, au besoin, être associée à une chaudière d'appoint pour hybridation de la centrale, ou même être remplacée par un procédé de récupération de chaleur industrielle.
- Une partie *stockage de l'énergie*, qui permet de faire correspondre la production aux besoins énergétiques ; ceci étant l'objet de notre étude.
- Une partie *utilisation de l'énergie thermique*, dont la principale fonction est la production électrique par le biais d'un cycle thermodynamique (Rankine, Stirling, etc.) mais qui peut être adaptée à de nombreux besoins.

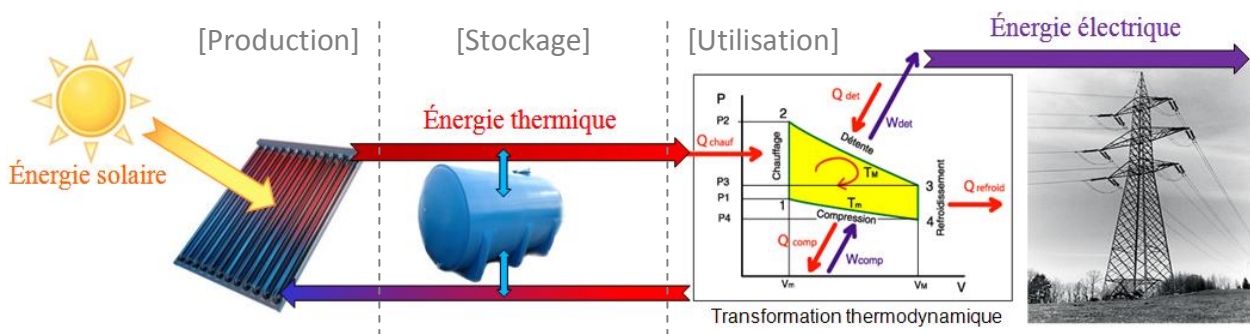


Figure 1-20 : Schéma de principe d'une centrale thermodynamique basse température de SAED

1.2.4. Objectifs de la thèse

❖ La première mission fixée par l'industriel à l'équipe de chercheurs concernait le recensement et la sélection de Matériaux à Changement de Phase (MCP) candidats pour le stockage de l'énergie thermique des champs de capteurs solaires.

Les études bibliographiques présentées dans le chapitre II détaillent le principe de ce stockage thermique ainsi que les différents matériaux sélectionnés dans la littérature en raison de leur transformation de phase observée dans la gamme de température de l'étude (de 70 à 140°C). Ces matériaux ont ensuite été jugés selon un certain nombre de critères importants pour ne conserver qu'une vingtaine de MCP parmi les plus prometteurs.

Les MCP candidats ont été étudiés au moyen d'un calorimètre différentiel du laboratoire et d'un calorimètre *eXtra Large* conçu pour l'occasion afin de mettre en évidence certains effets de cinétique importants. Les résultats de ces campagnes de mesure d'enthalpies de fusion ou de températures de cristallisation sont présentés dans les chapitres III et IV de ce manuscrit.

Ces études, qui ont permis de répondre à un certain nombre de questions, ont également soulevé des problématiques particulières à certains MCP : la germination aléatoire des polyols et la composition d'eutectiques de nitrates sont étudiées plus en détail dans les chapitres V et VI.

❖ La deuxième partie du travail, tout aussi importante du point de vue industriel, consistait à développer un modèle numérique représentatif des échanges thermiques existant au cœur d'une cuve de stockage. Le modèle devait pouvoir être intégré à un programme en langage C++ existant, développé afin de simuler les performances des champs de capteurs solaires de SAED sous un climat donné.

Le modèle présenté dans le chapitre VII repose sur des principes énoncés dans des travaux antérieurs menés par des industriels et des universitaires en matière de stockage de froid par chaleur latente. Le modèle a été étendu à un autre type de géométrie d'encapsulation du MCP, et un prototype de cuve de stockage reconditionné pour valider expérimentalement les résultats attendus.

Toutefois, avant d'aborder le problème spécifique des MCP, un rappel des différentes formes de stockage de l'énergie est présenté en clôture de ce chapitre introductif.

I.3. Différents types de stockage d'énergie

L'énergie solaire pose clairement le problème du stockage de l'énergie, puisque la ressource énergétique est – pour une région du globe donnée – discontinue et aléatoire alors que les besoins sont permanents et variables. Ainsi, production et besoins s'ignorent totalement : le soleil ignore les besoins de l'homme, qui s'éloigne de plus en plus du rythme nycthéméral et du rythme des saisons. Il en résulte que les besoins sont souvent au maximum lorsqu'il n'y a pas de soleil et donc pas de fourniture d'énergie (soirées d'hiver, par exemple). La seule solution pour permettre à l'énergie solaire de représenter une part importante de la production énergétique mondiale est de résoudre de façon économique le problème de son stockage [1].

Les technologies de stockage sont nombreuses, mais aucune n'est parfaite, aucune n'est définitive. Elles permettent d'accumuler l'énergie dans une large gamme de niveaux de puissance ou de densité énergétique. Ces technologies peuvent être classées selon le type d'énergie restituée : mécanique, électrique ou thermique, mais elles ne sont pas forcément toutes adaptées au stockage de l'énergie solaire.

I.3.1. Stockage mécanique

Ce type de stockage repose sur l'accumulation d'énergie cinétique ou potentielle, dont la restitution se fait sous forme d'énergie mécanique. Cette énergie n'est que très rarement utilisée en tant que telle ; elle sert dans la majorité des cas à entraîner un convertisseur électrique ou une turbine.

➤ Pompage hydraulique gravitaire :

Le principe de fonctionnement du pompage hydraulique est bien connu (Figure 1-21). La phase de stockage consiste à remplir, lors du stockage, des réservoirs situés en altitude à l'aide de pompes hydrauliques. Au moment du déstockage, l'eau est simplement relâchée dans des conduites, pour aller décharger l'énergie cinétique de la chute dans une turbine électrique. Ce type de stockage nécessite des reliefs montagneux et les sites à aménager ne sont qu'en nombre limité, ce qui pose la question de l'utilisation/création de réservoirs souterrains, forcément plus dispendieux.

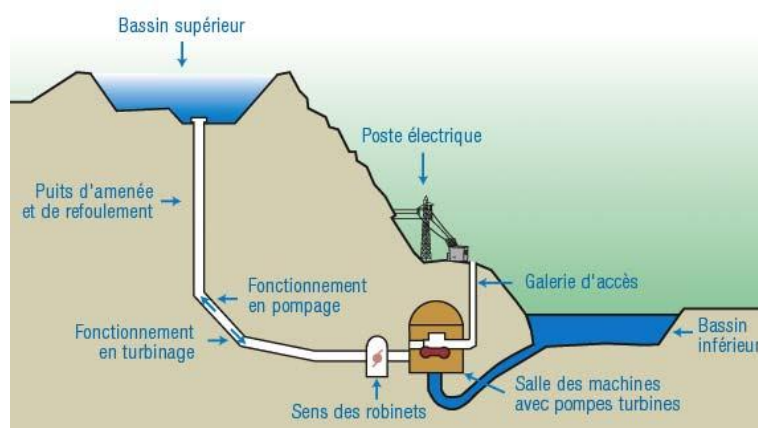


Figure 1-21 : Principe de fonctionnement d'une station de pompage hydraulique

Le pompage hydraulique permet d'atteindre de bons rendements de stockage électrique (entre 65 et 80%) pour une densité énergétique d' 1 kWh/m^3 pour une chute de 360 m. Les installations existantes peuvent atteindre des capacités de 100 GWh_e pour des puissances pouvant atteindre 1 GW_e [9].

➤ **Air comprimé en caverne :**

Cette technologie est équivalente, du point de vue de son principe, au pompage hydraulique. Elle consiste à accumuler de l'énergie potentielle – ici une énergie de pression – qui est relâchée sous forme d'énergie cinétique pour entraîner une turbine et générer de l'électricité. Pour emmagasiner de grandes quantités d'énergie, l'air sous pression est stocké dans des cavités souterraines (anciennes mines salines, aquifères ou gisements d'hydrocarbures). La difficulté provient du fait que dans des conditions habituelles de compression, correspondant à des transformations adiabatiques, de la chaleur est produite conformément au 1^{er} principe de la thermodynamique. Cette chaleur est généralement diffusée dans l'environnement, donc perdue.

La définition du rendement est ici particulière, car on brûle du gaz naturel pour réchauffer l'air avant détente dans la turbine. Pour restituer 1 kWh_e au réseau, il faut utiliser $0,75 \text{ kWh}_e$ pour comprimer l'air, et brûler $1,22 \text{ kWh}$ de gaz naturel durant le déstockage, ce qui porte le rendement global du stockage aux alentours de 50%. La densité énergétique est de l'ordre de 12 kWh/m^3 sous une pression de 100 bars [9].

➤ **Hydropneumatique :**

La création d'accumulateurs hydrauliques sous pression est le fruit de la convergence des deux précédents concepts. La compression de l'eau présente un avantage important en comparaison à celle de l'air : sa capacité calorifique est beaucoup plus élevée, ce qui permet une certaine stabilité de la température de fonctionnement, en compression comme en détente, ce qui limite les pertes thermiques. Le parallèle avec le pompage hydraulique gravitationnel est simple : la pression atmosphérique étant équivalente à une hauteur d'eau de 10 mètres, pourquoi ne pas soumettre l'eau à une pression de 30 bars, plutôt que de la pomper à une hauteur de 300 mètres ?

Le stockage hydropneumatique n'est autre que le développement moderne à grande échelle d'un concept ancien : le piston hydraulique. Pour cette application, le piston en question est constitué d'une cuve fermée, remplie en partie d'eau, au-dessus de laquelle se trouve une poche d'air. En phase de stockage, de l'eau est injectée lentement à l'aide d'une pompe hydraulique, faisant monter son niveau et comprimant l'air. Pour déstocker, la pression de la poche d'air est transmise à l'eau qui restitue l'énergie en actionnant un moteur hydraulique.

Ce dispositif présente des rendements de cycle de l'ordre de 75%, grâce à des transformations proches de l'isotherme et aux excellents rendements de pompes et moteurs hydrauliques, qui peuvent approcher les 95% dans des conditions optimales. La densité énergétique reste modeste, avec 1 kWh/m^3 de réservoir et par hectobar de pression maximum [9].

Ces 3 technologies sont coûteuses à l'investissement, mais abordable en terme de coût de l'électricité produite, car elles bénéficient de bonnes durées de vie (de 40 à 60 ans) et de grandes capacités de stockage. Ces types de stockages sont particulièrement adaptés à la gestion énergétique [10]. En revanche, ils semblent assez peu adaptés aux besoins spécifiques de l'énergie solaire thermodynamique.

➤ **Stockage inertiel :**

Le stockage d'énergie par volant d'inertie est un système très ancien. Dès l'Antiquité, certains tours de potier utilisaient un volant d'inertie pour conserver leur vitesse de rotation. De nos jours, ces systèmes sont utilisés pour le stockage de l'énergie électrique. Ils ont beaucoup évolué sur un plan technique et utilisent des dispositifs très avancés : partie tournante bobinée en fibres de carbone, rotor en lévitation magnétique, enceinte sous vide, etc. Le volant à proprement parler est en général un rotor en forme de roue ou de cylindre, tournant à très grande vitesse. Pour stocker un maximum d'énergie, il suffit d'atteindre une vitesse de rotation la plus élevée possible. Pour cette raison, les matériaux utilisés sont relativement denses, possèdent une limite de résistance en traction très élevée et travaillent très près de cette limite.

L'énergie est donc stockée sous forme mécanique, et les pertes sont liées aux frottements du volant ou de son axe. C'est pour cette raison que les volants tournent généralement dans des enceintes sous basse pression, afin de réduire les frottements aérodynamiques. Les volants sont souvent connectés à des machines synchrones à aimants permanents pour la conversion électromécanique, car ce type de machine peut fonctionner sans contact entre rotor et stator [9].

Ce type de stockage permet de délivrer de fortes puissances, mais sur de très courtes durées de décharge (de quelques millisecondes à plusieurs minutes). De plus, son autodécharge ne permet pas le stockage de l'énergie sur de longues périodes. Il est donc exclusivement réservé à la gestion de la qualité de la puissance et la stabilité du réseau électrique. Pourtant la forme la plus immédiate du stockage de l'électricité serait naturellement sous forme d'énergie électrique même.

I.3.2. Stockage électrique

➤ **Supraconducteurs :**

Une des solutions envisageables pour stocker l'énergie directement sous sa forme électrique est le recours à des matériaux supraconducteurs. Certains métaux ou alliages peuvent atteindre, à très basse température, un état de super-conduction pour lequel la résistivité électrique devient nulle. Il est donc possible, en court-circuitant ses bornes, de stocker de l'énergie par l'induction magnétique créée par le courant persistant qui circule en circuit fermé. La constante de temps d'autodécharge (décroissance du courant persistant) d'un supraconducteur est de l'ordre de 100 000 ans : le courant est donc bien constant à échelle humaine [9]. Ce procédé permet, à l'image des volants d'inertie, d'emmagasiner l'énergie et de la restituer sur de très courtes périodes de temps, pour délivrer de très grandes puissances, ce qui le cantonne à des applications de stabilité du réseau. Ce type de stockage nécessite un système cryogénique qui rend le système relativement coûteux : entre 200 et 300 €/kW_e et jusqu'à 10 000 €/kWh_e stocké [10].

➤ Condensateurs :

Les condensateurs et super-condensateurs sont des technologies matures du stockage de l'énergie électrique. Ils sont constitués de deux armatures conductrices séparées par un diélectrique et capables de stocker des charges électriques opposées. Cependant, comme les supraconducteurs, ils permettent une réponse en puissance relativement importante mais pour de courtes périodes. Leur application reste donc essentiellement mobile, puisque leur large gamme de capacité leur permet une intégration dans tous les appareils électroniques.

Dans le cadre du stockage de l'énergie, leur utilisation se limiterait à l'amélioration de la stabilité du réseau et à la qualité de la puissance délivrée.

➤ Accumulateurs électrochimiques :

Le stockage de l'énergie électrique peut être réalisé à l'aide de composés chimiques qui absorbent ou restituent l'énergie par réaction (oxydation-réduction) avec d'autres composés. Le stockage électrochimique le plus familier reste sans aucun doute les batteries. Ce type de stockage est basé sur la circulation d'ions entre une anode et une cathode via une solution électrolytique. Ce type de fonctionnement peut être étendu aux piles à combustions, ou encore aux accumulateurs à circulation d'électrolytes, où les échanges d'ions se font à travers une membrane séparant deux électrolytes de nature différente (Figure 1-22).

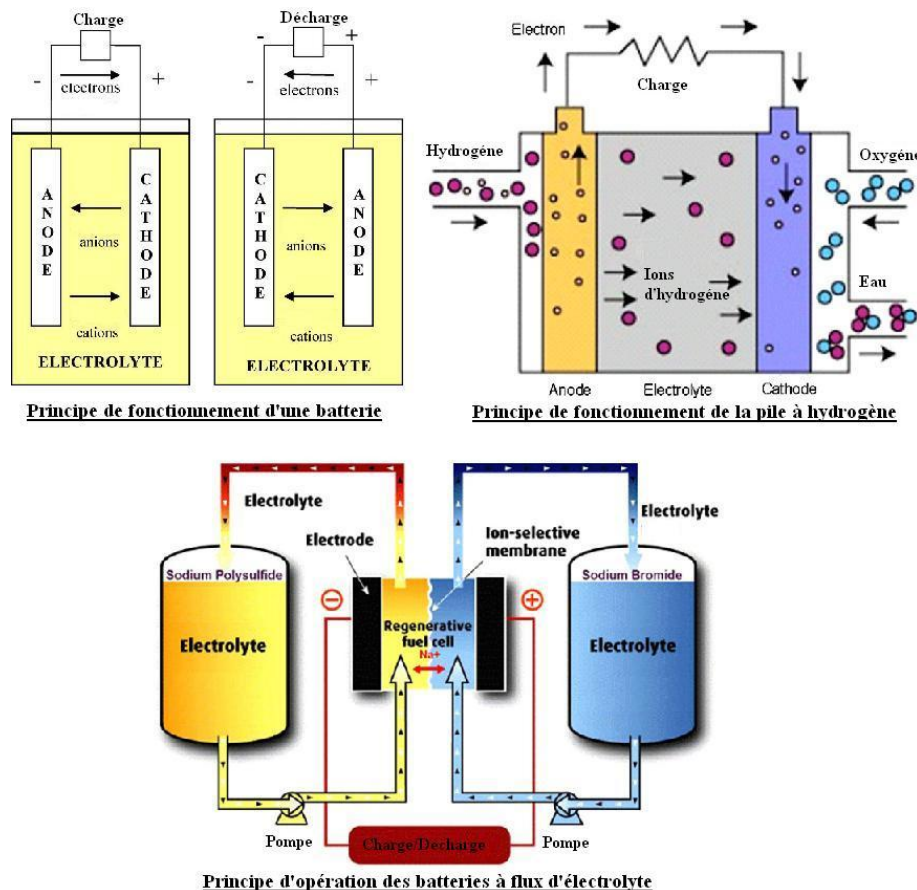


Figure 1-22 : Principes de fonctionnement de systèmes de stockage électrochimiques [10]

Les systèmes de stockage électrochimiques couvrent une large gamme de densité énergétique : de 10 Wh/kg à 10 kWh/kg (densité théorique des piles à combustible) et de puissance : de 75 W/kg à plus de 500 W/kg (pile à combustible) [11]. Ils offrent également un très large panel de durée de décharge pour une puissance nominale donnée (Figure 1-23).

Ce type d'accumulateur présente toutefois une durée de vie limitée, et des performances variables qui peuvent être sensibles aux conditions d'utilisation (nombre et profondeur des cycles de charge/décharge) ainsi qu'aux conditions atmosphériques (température, humidité...).

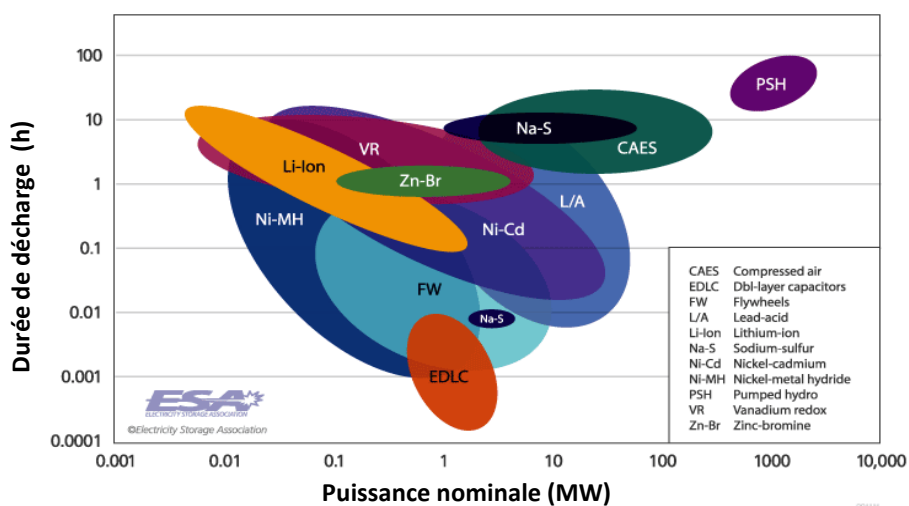


Figure 1-23 : Comparaison des temps de décharge en fonction de la puissance nominale, pour les principaux systèmes de stockage électrochimique et mécanique

	Densité d'énergie		Niveau de puissance	Temps de décharge	Auto-décharge par jour	Période de stockage désirée
Stockages mécaniques						
Pompage hydraulique	1 kWh/m ³ pour une chute d'eau de 360m		100 MW - 1 GW	Heures - Jours	Très faible	Heures - Mois
Air comprimé	12 kWh/m ³ d'air sous 100 bars de pression		5 MW - 1 GW	Heures - Jours	Faible	Heures - Mois
Volant d'inertie	20 - 80 kWh/m ³	10 - 30 Wh/kg	0 - 250 kW	Secondes - Minutes	100%	Secondes - Minutes
Stockages électriques						
Supraconducteurs	0,2 - 2,5 kWh/m ³	0,5 - 5 Wh/kg	100 kW - 10 MW	Secondes	Très faible	Minutes - Heures
Condensateurs	2 - 10 Wh/L	0,05 - 5 Wh/kg	0 - 50 kW	Secondes - Minutes	40%	Secondes - Heures
Super-Condensateurs	10 - 30 Wh/L	-	0 - 300 kW	Secondes - Minutes	20 - 40%	Secondes - Heures
Stockages électrochimiques classiques						
Acide-Plomb	50 - 80 Wh/L	30 - 50 Wh/kg	0 - 20 MW	Secondes - Heures	0,1 - 0,3%	Minutes - Jours
Nickel-Cadmium	60 - 150 Wh/L	50 - 75 Wh/kg	0 - 40 MW	Secondes - Heures	0,2 - 0,6%	Minutes - Jours
Lithium-ion	200 - 500 Wh/L	75 - 200 Wh/kg	0 - 100 kW	Minutes - Heures	0,1 - 0,3%	Minutes - Jours
Zebra (Sodium Nickel Chloride)	150 - 180 Wh/L	100 - 120 Wh/kg	0 - 300 kW	Secondes - Heures	15%	Secondes - Heures
Sodium-Soufre	150 - 250 Wh/L	150 - 240 Wh/kg	50 kW - 8 MW	Secondes - Heures	20%	Secondes - Heures
Stockages électrochimiques à circulation d'électrolyte						
Zinc-Brome	30 - 60 Wh/L	30 - 50 Wh/kg	50 kW - 2 MW	Secondes - Heures	Faible	Heures - Mois
Vanadium RedOx	16 - 33 Wh/L	10 - 30 Wh/kg	30 kW - 3MW	Secondes - Heures	Faible	Heures - Mois
Metal-Air	500 - 10 000 Wh/L	150 - 3 000 Wh/kg	0 - 10 kW	Secondes - Jours	Très faible	Heures - Mois
	Durée de vie		Capital		Remarques	
	Ans	Cycles	€/kWh	€/kW		
Pompage hydraulique	40 - 60	-	5 - 150	600 - 2000	Sites avec dénivelée et retenues d'eau. Rendement électrique entre 65 et 80%	
Air comprimé	20 - 40	-	2 - 80	400 - 1200	Sites avec caverne souterraine. Rendement électrique de 50% (apport de gaz naturel)	
Volant d'inertie	15	+ 20 000	1 000 - 5 000	250 - 350	Pour le réseau électrique uniquement	
Supraconducteurs	+ 20	+ 100 000	1 000 - 10 000	200 - 300	Pour le réseau électrique uniquement. Nécessite un système cryogénique	
Condensateurs	5	+ 50 000	300 - 2000	100 - 300	Pour l'électronique ou le réseau électrique	
Super-Condensateurs	+ 20	+ 100 000	500 - 1 000	200 - 400	Pour l'électronique ou le réseau électrique	
Acide-Plomb	5 - 15	500 - 1 000	200 - 400	300 - 600	Sensible aux variations de température. Largement utilisé dans l'industrie automobile	
Nickel-Cadmium	10 - 20	2 000 - 2 500	800 - 1 500	500 - 1 500	Sensible aux variations de température. Abandonné du fait de la toxicité du Cadmium	
Lithium-ion	5 - 15	1 000 - 10 000	600 - 2 500	1 200 - 4 000	Sensible aux variations de température. L'une des batteries les plus utilisées actuellement	
Zebra (Sodium-Nickel Chloride)	10 - 14	+ 2 500	100 - 200	150 - 300	Doit être maintenue à haute température (270 - 350°C).	
Sodium-Soufre	10 - 15	2 500	300 - 500	1 000 - 3 000	Doit être maintenue à haute température (310 - 350°C).	
Zinc-Brome	5 - 10	+ 2 000	150 - 1 000	700 - 2 500	En cours de développement. Quelques prototypes en fonctionnement	
Vanadium RedOx	5 - 10	+ 12 000	150 - 1 000	600 - 1 500	En cours de développement. Quelques prototypes en fonctionnement	
Metal-Air	-	100 - 300	10 - 60	100 - 250	En cours de développement. Quelques prototypes en fonctionnement	

Tableau 1-4 : Caractéristiques technico-économiques de quelques moyens de stockage d'énergie [9, 10, 11]

Les piles à combustibles sont l'une des technologies de stockage d'énergie les plus prometteuses à long terme (Tableau 1-5). Le fonctionnement d'une pile dihydrogène-dioxygène est particulièrement intéressant du point de vue environnemental, puisqu'il ne rejette que de l'eau (Figure 1-22). L'hydrogène, qui offre une densité énergétique de 32,3 kWh/kg [12], apparaît aujourd'hui comme un vecteur énergétique très prometteur mais des limites résident dans sa synthèse et son stockage. Celui-ci n'existe en grande quantité que combiné à l'oxygène (H₂O), au soufre (H₂S) et au carbone (combustibles fossiles). Sa production impose de grandes quantités d'énergie, et le stockage du gaz obtenu, en dehors des cavités souterraines, reste relativement complexe. Un conditionnement sous haute pression permet tout de même d'obtenir une densité énergétique volumique de l'hydrogène liquide de 5,8 MWh/m³ [12]. Cette technologie manque donc encore de compétitivité technologique et économique, mais les piles à combustible ou à production d'hydrogène font actuellement l'objet de très nombreuses recherches.

L'une des voies de prédilection pour la production d'hydrogène, soit en tant que système de stockage de l'énergie, soit en tant que vecteur énergétique, reste l'énergie solaire concentrée. La Figure 1-24 montre le schéma de principe de production d'hydrogène solaire, à partir d'eau ou de combustibles fossiles.

	AFC	PAFC	PEMFC	DMFC	MCFC	SOFC
	Basse température				Haute température	
Température	50 à 250°C	150 à 220°C	70 à 100°C → 200°C	70-90°C	600 à 800°C	700 à 1050°C
Electrolyte	potasse (KOH) liquide	acide phosphorique liquide	membrane en polymère solide	membrane en polymère solide	sel de carbonate fondu liquide	Céramique solide
Combustibles possibles	Hydrogène	Hydrogène, gaz naturel (réformage)	Hydrogène	Méthanol	Hydrogène, gaz naturel, méthanol...	Hydrogène, gaz naturel, méthanol...
Gamme de puissance	1W à 100kW	200kW à 10MW	1W à 10MW	1W à plusieurs kW	500kW à 10MW	1kW à 100MW
Rendement Electrique	55 - 60%	35 - 45% + 75% en cogénération	30 - 45%		50 - 60%	50 - 55% 70% en cogénération
Applications	spatial, défense, équipements portables	stationnaire, cogénération, transport	spatial, transport, stationnaire, équipements portables	transport, équipements portables	stationnaire, transport, cogénération, production décentralisée	stationnaire, cogénération
Principaux constructeurs	ZEVC IFC	IFC (ONSI) FUJI SIEMENS	BALLARD NUEVERA H-POWER AXANE+ HELION+ (*constructeurs français)	SIEMENS HITACHI SMART FUEL CELL	MC-POWER ERC	SIEMENS- WESTINGHOUSE SULZER
Etat du marché	Commercialisée	Commercialisée	Commercialisée R&D	Commercialisée R&D	R&D	R&D expérimentale

Tableau 1-5 : Principaux types de piles à combustibles [13]

AFC : Alkaline Fuel Cell

PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell

PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell

DMFC : Direct Methanol Fuel Cell

MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell

SOFC : Solid Oxide Fuel Cell

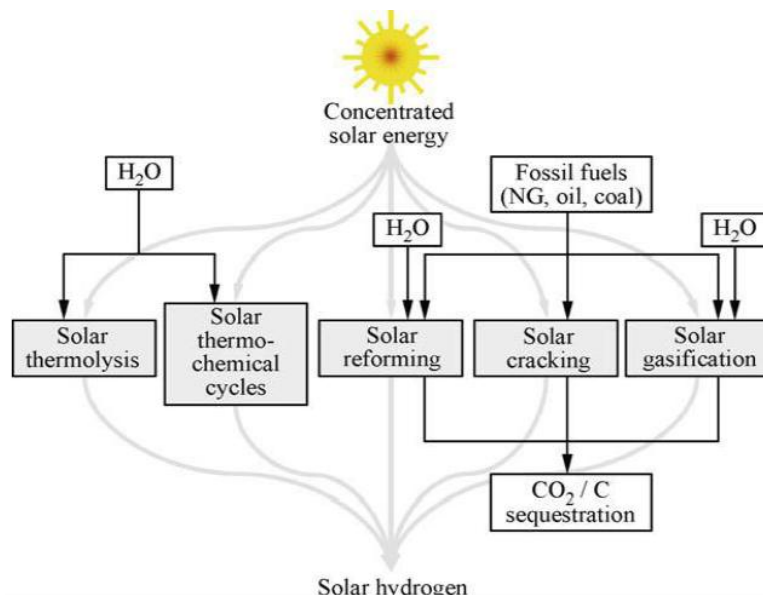


Figure 1-24 : Procédés de production d'hydrogène solaire, à partir d'eau ou de combustibles fossiles [11]

D'une façon générale, de nombreuses applications liant énergie solaire et stockage de l'énergie sont en cours de développement, que ce soit par le biais de réactions chimiques réversibles, ou par utilisation de la photosynthèse pour la production de biocombustibles. Toutes ces technologies permettent un stockage performant de l'énergie et sa restitution sous forme électrique, pourtant leur utilisation pour des centrales thermodynamiques solaires semble tout de même moins judicieuse, en termes de souplesse d'utilisation, que le stockage thermique.

I.3.3. Stockage thermique

Le stockage de l'énergie thermique est réalisé par l'apport (ou la soustraction) de calories dans un matériau. Lorsque sa température augmente (ou diminue), on parle de stockage à *chaleur sensible*, tandis que durant la fusion (ou solidification) et la vaporisation (ou condensation) du matériau, on parle de stockage par *chaleur latente*. D'une façon plus générale, la chaleur latente est associée aux changements d'état ou de phase de la matière. Elle correspond par exemple à l'énergie requise pour transformer la glace en eau, ou l'eau en vapeur, ou même pour faire fondre une bougie de cire.

Pour illustrer ceci, considérons 1 kg de glace, et supposons que nous voulons l'évaporer en le transformant en eau, puis en chauffant cette eau jusqu'à son entière ébullition. Dans ce cas, 80 kcal sont nécessaires pour fondre la glace à 0°C, en eau à 0°C ; puis 100 kcal supplémentaires permettent d'atteindre le point d'ébullition à 100°C ; et enfin 540 kcal permettent d'évaporer toute l'eau. Une rapide conversion permet de fixer les valeurs références pour l'eau à pression atmosphérique :

- Chaleur latente de fusion : 80 kcal/kg \approx 93 kWh/m³ d'eau à 0°C.
- Chaleur sensible entre 0°C et 100°C : 100 kcal/kg \approx 116 kWh/m³.
- Chaleur latente de vaporisation : 540 kcal/kg \approx 600 kWh/m³ d'eau à 100°C.

➤ **Principe du stockage par chaleur sensible :**

Le principe de base des systèmes de stockage thermique est le même dans toutes les applications. L'énergie est stockée en modifiant la température du milieu de stockage qui peut être de l'eau, de l'air, de l'huile ou encore des lits de roches, briques, sable ou terre. En revanche varient l'échelle de ces stockages, les niveaux de températures et les méthodes mises en œuvre. Les stockages saisonniers nécessitent d'immenses capacités de stockage, telles que des nappes aquifères souterraines, ou encore des cavités remplies de solides, dans lesquelles circule un fluide ; principalement de l'eau ou de l'air. La version domestique du concept est d'emmagasiner de la chaleur dans des roches chaudes au sous-sol des bâtiments, ou dans des blocs de béton. À l'autre bout de l'échelle de temps, on peut citer comme système de stockage thermique journalier le ballon d'eau chaude sanitaire – pourquoi pas alimenté intelligemment en énergie solaire – ainsi que les murs Trombe, utilisés dans les architectures utilisant l'énergie solaire passive.

Un processus complet de stockage est composé d'au minimum trois étapes : une période de charge, une de stockage et une dernière de décharge. Le cycle d'un stockage simple est illustré Figure 1-25, où les trois étapes sont distinctes. En pratique, plusieurs étapes peuvent avoir lieu en même temps, et chaque étape peut avoir lieu à plusieurs reprises dans le cycle de stockage.

Les matériaux utilisés pour ce type de stockages sont aussi variés que les niveaux de température et les applications associées. L'eau est tout de même un choix commun, car elle possède, en plus de ses nombreux autres attributs, l'une des plus hautes chaleurs spécifiques pour les liquides à température ambiante. Elle peut être facilement pompée, et est souvent utilisée comme fluide caloporteur. Mais lorsque de plus hautes températures de stockage doivent être mise en œuvre, les matériaux solides réfractaires deviennent les moyens de stockage sensible privilégiés. Et si le matériau de stockage doit être pompé, alors les métaux ou sels liquides sont employés. Le Tableau 1-6 apporte quelques précisions sur les capacités thermiques des matériaux de stockage les plus utilisés.

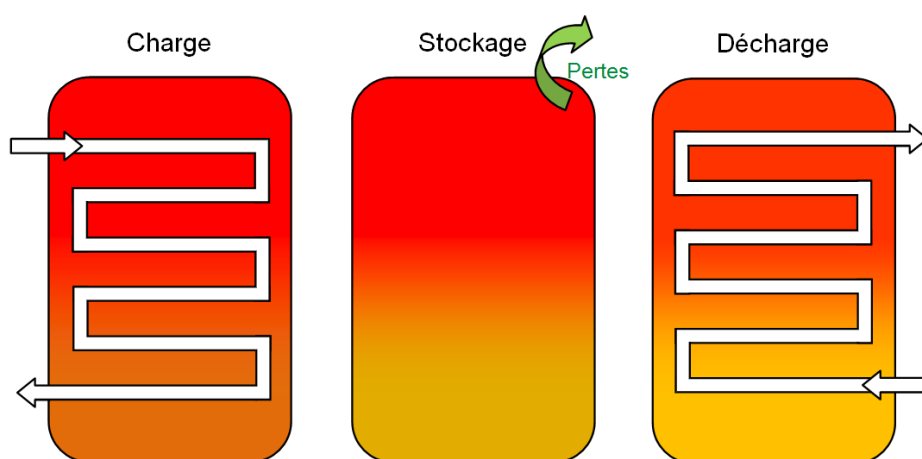


Figure 1-25 : Les trois étapes du stockage de l'énergie thermique.
Les pertes illustrées lors du stockage peuvent avoir lieu également lors de la charge et la décharge.

La quantité d'énergie E requise pour chauffer une masse m d'un matériau d'une température T_1 à une température T_2 est donnée par la relation :

$$E = m \cdot C_v(T_2 - T_1) \quad (1.1)$$

où C_v est la chaleur spécifique à volume constant du matériau. La valeur de C_v peut varier de $1 \text{ kcal.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ pour l'eau à 15°C , à $0,1 \text{ cal.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ pour quelques matériaux à de très faibles températures¹. Pour être plus rigoureux, il convient de tenir compte de la variation de la chaleur spécifique du matériau en fonction de sa température.

La détermination de E est alors plus justement exprimée :

$$E = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot C_v(T) \cdot dT \quad (1.2)$$

Il est relativement simple de déterminer expérimentalement la valeur de la chaleur spécifique des solides et liquides, mais la situation est un peu plus complexe lorsqu'il s'agit de gaz. Si un gaz contenu dans un certain volume est chauffé, la température et la pression augmentent simultanément. La chaleur spécifique observée dans ce cas est la *chaleur spécifique à volume constant*, C_v . Si au contraire, le volume occupé est libre de varier et que la pression est fixe, la chaleur spécifique observée est la *chaleur spécifique à pression constante*, C_p . Le ratio C_p/C_v ainsi que la fraction de chaleur produite durant la compression peuvent affecter l'efficacité du stockage [12].

	Densité [kg/m ³]	Chaleur spécifique [J/(kg.°C)]	Capacité volumique [kWh/(m ³ .°C)]
Argile	1458	879	0,356
Brique	1800	837	0,419
Grès	2200	712	0,435
Bois	700	2390	0,465
Béton	2000	880	0,489
Huile siliconée	900	2000	0,500
Verre	2710	837	0,630
Aluminium	2710	896	0,674
Fer	7900	452	0,992
Acier	7840	465	1,013
Terre graveleuse	2050	1840	1,048
Magnétite	5177	752	1,081
Eau	988	4182	1,149

Tableau 1-6 : Capacités thermiques à 20°C des matériaux de stockage sensible communs

La grande chaleur spécifique de l'eau en fait un choix privilégié pour les systèmes de stockage dont le niveau de température correspond aux applications de chauffage ou climatisation des bâtiments et dont la variation de température au cours d'un cycle de stockage est relativement faible (de l'ordre de quelques dizaines de degrés). Des matériaux possédant une plus faible chaleur spécifique, comme les roches et céramiques sont eux utilisés lorsque le processus doit supporter de larges variations de températures (de l'ordre de plusieurs centaines de degrés).

¹ $1 \text{ kcal} = 4,1868 \text{ kJ}$

➤ **Critères de sélection et précautions lors de la conception :**

La chaleur spécifique des corps n'est pas la seule caractéristique prise en compte au moment du choix d'un matériau pour le stockage thermique. En effet la capacité volumique du système de stockage dans son ensemble doit tenir compte des volumes et poids des échangeurs qui permettent de fournir ou récupérer la chaleur, des variations de volume du matériau avec les variations de températures, etc. En pratique, il faut augmenter de près de 30% au moins les poids et volumes théoriquement nécessaires au stockage de l'énergie [1].

Il importe également que les matériaux envisagés pour le stockage thermique possèdent un coefficient de conductivité thermique assez bon pour que les échanges soient rapides, que les surfaces d'échangeurs soient limitées et que les volumes de stockage soient utilisés entièrement.

Ces matériaux doivent également être stables thermiquement dans l'intervalle de températures de fonctionnement. Il faut non seulement que les corps ne se décomposent pas chimiquement, ce qui altérerait leurs propriétés thermiques, mais aussi qu'ils soient compatibles avec les matériaux composant les parois du contenant ou des échangeurs éventuels, qui pourraient catalyser la transformation du corps soumis aux cycles thermiques.

On veillera également à ce que les corps liquides ne présentent pas de tensions de vapeur trop élevées, qui pourraient contraindre le contenant à de fortes pressions, ou que les matériaux solides réfractaires n'éclatent pas sous l'effet de chocs thermiques trop importants lors d'arrêts ou démarrages brusques.

L'accumulateur thermique n'a pas pour unique fonction d'emmagasiner de l'énergie. Il doit être capable de la stocker et de la restituer dans des conditions déterminées et avec un niveau de puissance donné. Il faut donc prévoir des surfaces d'échange convenables, parfois complexes à réaliser ou sensibles à la corrosion ou à l'érosion.

Pour le stockage, il est intéressant d'avoir recours à un corps liquide, possédant une viscosité raisonnable pour pouvoir circuler directement dans l'échangeur par pompage ou pression de gaz, sans présenter de perte de charge trop importante. Mais il existe peu de corps qui répondent à toutes ces exigences (chaleur sensible, conductivité, viscosité, corrosion, etc.).

On a donc souvent recours à un fluide *caloporteur*, qui circule pour transférer les calories à un corps *accumulateur* qui les stocke. Cette solution s'avère plus coûteuse, car elle multiplie le nombre de corps nécessaires, de circuits à réaliser ou d'échangeurs thermiques, et conduit à des chutes de niveau thermique plus importantes entre la source chaude fournissant l'énergie et le procédé d'utilisation de cette énergie.

Enfin, une bonne isolation de l'enceinte de stockage est primordiale pour éviter des déperditions trop importantes, qui nécessiteraient un surdimensionnement coûteux de l'installation.

➤ **Effet observé lors d'un stockage au moyen d'un fluide : la stratification :**

Le moyen de stockage thermique le plus communément employé est un accumulateur à chaleur sensible utilisant l'eau comme milieu de stockage. On parle de stockage thermique plutôt que de stockage de chaleur, car le même système peut permettre l'accumulation de *chaud* comme de *froid*.

Dans ce type de stockage, la stratification naturelle qui sépare les volumes d'eau à différentes températures, sous l'effet de la variation de sa masse volumique, est primordiale pour garantir la bonne conservation du niveau de température en sortie du stockage. Le mélange des différents volumes doit être minimal, y compris pendant la charge ou la décharge du stock. Les débits d'entrée ou sortie de l'eau doivent donc être suffisamment faibles et la géométrie étudiée, pour produire un flux uniforme et éviter le plus possible les mélanges entre les différentes strates du réservoir.

Dans certains cas, un autre corps, fluide ou solide, est combiné pour accumuler ou transporter l'énergie thermique. La Figure 1-26 suivante illustre quelques configurations possibles de réservoirs stratifiés :

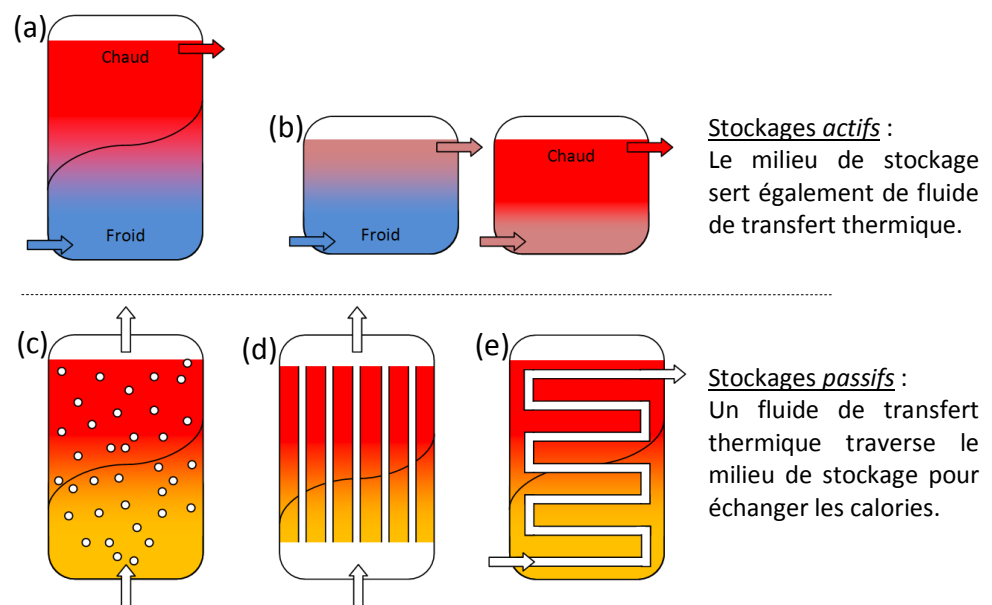


Figure 1-26 : Différentes configurations de stockages thermiques

- (a) Stockage liquide dans un réservoir stratifié.
- (b) Stockage liquide dans deux réservoirs séparés chaud/froid.
- (c) Stockage solide ou liquide en contact direct avec le fluide caloporteur, liquide ou gazeux.
- (d) Stockage solide ou liquide avec échangeur à canaux pour le fluide caloporteur, liquide ou gazeux.
- (e) Stockage solide ou liquide avec échangeur tubulaire pour le fluide caloporteur, liquide ou gazeux.

➤ **Autres applications :**

Les solutions de stockage thermique par une association fluide/solide sont couramment retenues car les procédés sont relativement simples, et les matériaux utilisés sont disponibles facilement en grandes quantités. L'air et l'eau jouent souvent le rôle du fluide caloporteur, tandis que la chaleur est accumulée dans du béton, des briques, des roches, etc. Ces systèmes de stockage sont quelquefois associés à des pompes à chaleur réversibles, pour permettre de stocker l'énergie électrique sous forme thermique, comme c'est le cas du procédé THESE¹ ou de certains stockages souterrains.

¹ Acronyme en anglais de Thermal Energy Storage of Electricity, présenté en détails dans [10]

Le stockage de l'énergie thermique par chaleur sensible peut prendre des formes très diverses selon l'utilisation désirée de la chaleur. La Figure 1-27 illustre les principes de fonctionnement de trois types de stockage à des échelles de temps différentes. Le premier est un stockage saisonnier, appliqué ici aux besoins de chauffage et climatisation d'un aéroport. L'été, les calories sont extraites des bâtiments par des pompes à chaleur, et stockées dans une nappe aquifère. Elles sont récupérées l'hiver pour réchauffer ces mêmes bâtiments.

Le mur Trombe du second exemple utilise l'inertie des murs de béton pour différer de quelques heures le chauffage solaire des bâtiments. Pendant la journée, l'énergie solaire est absorbée par une surface noire, qui diffuse la chaleur dans le mur de béton par conduction. De l'air chaud peut également être généré par simple convection naturelle. La nuit, le mur de béton restitue sa chaleur par un rayonnement infrarouge.

Le dernier exemple présenté est un étang solaire, qui permet de stocker sur de longues durées l'énergie solaire, grâce à un phénomène de stratification d'eau contenant une quantité variable de sel. Le fond de l'étang absorbe l'énergie et réchauffe l'eau fortement chargée en sel. Le gradient de salinité du bassin empêche l'eau chaude de remonter vers la surface par convection naturelle et de s'y refroidir. La chaleur ainsi « piégée » peut alors servir de source chaude, par exemple pour entraîner un cycle thermodynamique.

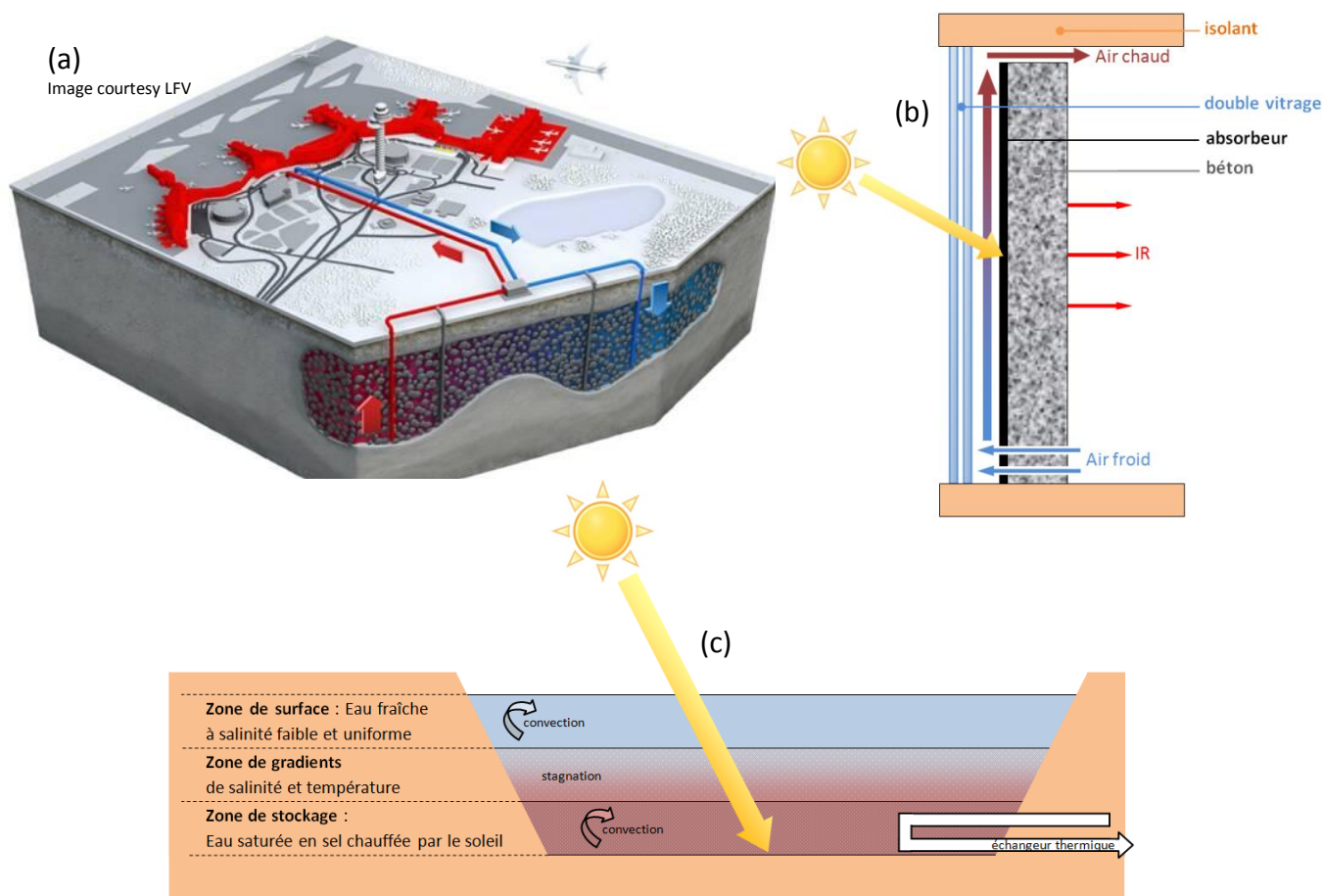
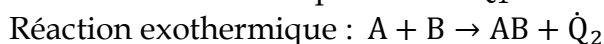


Figure 1-27 : Quelques exemples de stockages par chaleur sensible

- (a) Stockage thermique dans une nappe aquifère, en mode *Hiver* : extraction de chaleur et stockage de froid.
- (b) Mur Trombe-Michel, utilisant l'énergie solaire et l'inertie du béton pour le chauffage des locaux.
- (c) Étang solaire à gradient de salinité, permettant la captation et le stockage de l'énergie solaire.

➤ Stockage Thermochimique :

Les réactions chimiques réversibles peuvent aussi être utilisées comme solution pour le stockage de l'énergie thermique. Le principe de ce stockage thermochimique peut être résumé par les équations suivantes :



Pendant la réaction endothermique, qui correspond à la phase de charge du procédé, le composé réactif AB absorbe une quantité d'énergie thermique et se décompose en deux produits A et B qui peuvent alors être collectés séparément pour garantir un très bon stockage de l'énergie à long terme ou même son transport, puisque la chaleur n'est pas conservée sous une forme sensible ou latente mais sous forme de potentiel chimique. Lors de la phase de décharge, les produits A et B se recombinent lors d'une réaction exothermique qui permet de reformer le composé AB en restituant une partie de l'énergie.

Ce principe général peut se décliner pour d'innombrables réactions chimiques. Le choix des meilleurs systèmes de stockage repose donc sur les conditions de température ou de pression à atteindre pour réaliser la réaction endothermique, mais également sur la capacité de stockage par unité de masse ou de volume, la cinétique des réactions, le conditionnement des produits ou les éventuelles réactions secondaires qui pourraient subvenir pendant le processus de stockage.

Les réactions les plus étudiées ces dernières années, notamment pour des applications de stockage de l'énergie solaire, concernent des procédés de stockage par sorption. Ce terme général incluant à la fois les procédés d'*absorption* et d'*adsorption*. L'*absorption* est définie comme le phénomène par lequel un liquide ou un gaz pénètre dans un solide ou un liquide. Généralement, les procédés de stockage de l'énergie concernent l'absorption d'un gaz par un liquide. L'*adsorption* est, elle, plutôt utilisée pour désigner des phénomènes de liaisons de surface, le plus souvent d'un fluide sur un solide ou un matériau poreux. On emploiera plus précisément les termes de physisorption (adsorption physique) lorsque les liaisons résultent de forces de Van der Waals, ou de chimisorption (adsorption chimique) lorsque les liaisons sont covalentes [14].

Les applications de ce type de stockage sont variées : elles concernent le stockage « tampon » classique entre un système de production de chaleur et son utilisation, le stockage pour les technologies de pompes à chaleur, la revalorisation de rejets thermiques ou encore le transport longue-distance de l'énergie ou la climatisation solaire. Les performances en termes de capacité de stockage dépendent des niveaux de température du cycle de charge/décharge. MUGNIER et GOETZ, qui ont réalisé des comparaisons théoriques sur un cycle thermodynamique de climatisation solaire, mettent en avant le fait que la capacité de stockage par sorption dépend du niveau de température de l'évaporateur [15]. Le Tableau 1-7 résume les capacités théoriques de quelques systèmes de stockages thermochimiques adaptés à des applications solaires d'une gamme de température de travail proche de la technologie développée par SAED.

Réaction d'Absorption	Densité d'énergie	Réaction d'Adsorption	Densité d'énergie	Réaction Gaz/Solide	Densité d'énergie
$\text{CH}_3\text{NH}_2 / \text{H}_2\text{O}$	77 Wh/kg	Zeolite 4A / H_2O	23 Wh/kg	$\text{CaCl}_2 / \text{NH}_3$	84 Wh/kg
$\text{NH}_3 / \text{LiNO}_3$	89 Wh/kg	Gel de Silice / H_2O	40 Wh/kg	$\text{BaCl}_2 / \text{NH}_3$	122 Wh/kg
$\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O}$	110 Wh/kg	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} / \text{PX21}$	75 Wh/kg	$\text{SrCl}_2 / \text{NH}_3$	122 Wh/kg
$\text{CH}_3\text{OH} / \text{LiBr}$	133 Wh/kg	$\text{NH}_3 / \text{PX21}$	82 Wh/kg	$\text{NaI} / \text{H}_2\text{O}$	128 Wh/kg
$\text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$	277 Wh/kg			$\text{K}_2\text{CO}_3 / \text{H}_2\text{O}$	137 Wh/kg
				$\text{LiCl} / \text{H}_2\text{O}$	197 Wh/kg
				$\text{MgCl}_2 / \text{H}_2\text{O}$	233 Wh/kg
				$\text{CaCl}_2 / \text{H}_2\text{O}$	271 Wh/kg
				$\text{Na}_2\text{S} / \text{H}_2\text{O}$	353 Wh/kg
Th = 120°C ; Ta = 35°C ; Te = 5°C					

Réaction d'Absorption	Densité d'énergie	Réaction d'Adsorption	Densité d'énergie	Réaction Gaz/Solide	Densité d'énergie
$\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O}$	34 Wh/kg	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} / \text{PX21}$	25,5 Wh/kg	$\text{CaCl}_2 / \text{NH}_3$	82 Wh/kg
$\text{NH}_3 / \text{LiNO}_3$	36 Wh/kg	$\text{NH}_3 / \text{PX21}$	27 Wh/kg	$\text{SrCl}_2 / \text{NH}_3$	120 Wh/kg
Th = 120°C ; Ta = 35°C ; Te = -20°C					

Tableau 1-7 : Capacité de stockage de réactions thermochimiques appliquées à la climatisation solaire [15]

Th : température de chauffage à laquelle est réalisée l'opération de désorption

Ta : Température ambiante présente au niveau du condenseur à la fin du phénomène de sorption

Te : Température d'évaporation qui correspond à la demande de climatisation

PX21 : Charbon actif de marque Maxsorb, possédant un important volume microporeux (1,6 cm³/g)

➤ Stockage par chaleur latente :

Ce type de stockage thermique repose sur la chaleur absorbée ou restituée par le matériau de stockage lorsque celui-ci change de phase, par exemple lors de transformations solide-liquide, liquide-gaz, solide-gaz ou même solide-solide. Ces changements de phase de la matière permettent d'obtenir de fortes densités de stockage à une température constante, qui correspond à la température de transition de phase du matériau.

La plus ancienne forme de stockage thermique repose probablement sur le changement de phase de la glace en eau, à l'époque où les hommes récoltaient en hiver la glace des lacs ou des montagnes qu'ils stockaient dans des « puits à glace » bien isolés pour bénéficier le reste de l'année d'une source réfrigérante. DINÇER et ROSEN relatent qu'à la fin du XIX^{ème} siècle, le thiosulfate de sodium pentahydraté ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) était utilisé pour les sièges chauffants des wagons britanniques [12]. Depuis, de nombreux matériaux ont été étudiés pour des applications très variées, qui vont du stockage de froid pour l'industrie agro-alimentaire, à l'augmentation de l'inertie des bâtiments ou des vêtements afin de les rendre moins sensibles aux variations de température extérieure, en passant par le contrôle thermique des composants électroniques.

Le stockage par chaleur latente dans des matériaux à changement de phase semble particulièrement adapté aux besoins d'une centrale thermodynamique solaire. En effet, la transition de phase du matériau assure une température constante en sortie de l'unité de stockage, qui permet de garantir de meilleures performances du convertisseur thermodynamique en aval. Le principe de ce type de stockage est détaillé dans le chapitre II de ce manuscrit.

Bibliographie du Chapitre Premier

- [1] DUMON R. Énergie solaire et stockage d'énergie. *Éditions Masson*. (1978)
- [2] HERMANN W.A. Quantifying global exergy resources. *Energy* 31: 1685-1702. (2006)
- [3] NEPVEU F. Production décentralisée d'électricité et de chaleur par système Parabole/Stirling : Application au système EUROIDISH. *Thèse de doctorat, Université de Perpignan*. (2008)
- [4] FERRIERE A. Les centrales thermodynamiques. *PROMES - CNRS* (2006)
- [5] KEMP C.M. US Patent No. 451384 (1891)
- [6] RABL A. Active solar collectors and their applications. *Oxford University Press, Inc.* (1985)
- [7] CHOW S.P., HARDING G.L., WINDOW B., CATHRO K.J. Effect of collector components on the collection efficiency of tubular evacuated collectors with diffuse reflectors. *Solar Energy* 32: 251-262. (1983)
- [8] O'GALLAGHER J.J., RABL A., WINSTON R., MCINTIRE W. Absorbent enhancement in solar collectors by multiple reflections. *Solar Energy* 24: 323. (1980)
- [9] BRUNET Y. Technologies du stockage de l'énergie. *Éditions Hermès-Lavoisier*. (2009)
- [10] TECHER R. Étude technico-économique comparative des technologies de stockage d'énergie dans le contexte de la génération d'électricité et de la gestion des énergies intermittentes incluant le stockage thermique. *Rapport de stage ADEME - SAED*. (2010)
- [11] CHEN H., CONG T.N., YANG W., TAN C., LI Y., DING Y. Progress in electrical energy storage system : a critical review. *Progress in Natural Science* 19: 291-312. (2009)
- [12] DINÇER I., ROSEN M.A. Thermal energy storage Systems and applications. *Wiley, London*. (2002)
- [13] SAISSET R. Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques. Formalisme Bond Graph appliqué aux piles à combustible, accumulateurs Lithium-Ion, véhicule solaire. *Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse*. (2004)
- [14] N'TSOUKPOE K.E., LIU H., LE PIERRES N., LUO L. A review on long-term sorption solar energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13: 2385-2396. (2009)
- [15] MUGNIER D., GOETZ V. Energy storage comparison of sorption systems for cooling and refrigeration. *Solar Energy* 71: 47-55 (2001)

Dans un monde qui n'est que mouvement et transformation,
la paix intérieure se gagne en bougeant,
en transformant sans cesse,
en épousant le rythme des planètes,
en adoptant la cadence des atomes. »

[Serge Bramly] *Le Premier Principe - Le Second Principe.*

CHAPITRE II

MATÉRIAUX À CHANGEMENT DE PHASE

Sommaire

II.1.	Principe du stockage thermique par changement de phase.....	38
II.1.1.	<i>Aspect thermodynamique</i>	38
II.1.2.	<i>Aspect cinétique</i>	40
II.1.3.	<i>Facteurs influençant le degré de surfusion d'un MCP.....</i>	42
II.2.	Critères de sélection des MCP	43
II.2.1.	<i>Température de transition de phase</i>	43
II.2.2.	<i>Chaleur latente.....</i>	43
II.2.3.	<i>Tenue au cyclage thermique.....</i>	43
II.2.4.	<i>Surfusion et croissance cristalline</i>	43
II.2.5.	<i>Densité</i>	44
II.2.6.	<i>Encapsulation et compatibilité.....</i>	44
II.2.7.	<i>Sécurité</i>	44
II.2.8.	<i>Economie</i>	45
II.2.9.	<i>Caractéristiques d'un MCP idéal</i>	46
II.3.	Première sélection de MCP	47
II.3.1.	<i>Classification des MCP.....</i>	47
II.3.2.	<i>Sélection des matériaux de stockage étudiés</i>	49
II.3.3.	<i>Protocole de l'étude calorimétrique</i>	56
	Bibliographie du Chapitre II.....	56

II.1. Principe du stockage thermique par changement de phase

Remarque : La numérotation de la bibliographie de ce chapitre donne priorité aux sources ayant permis la réalisation des Tableaux 2-1 à 2-4, qui sont le cœur de ce chapitre.

II.1.1. Aspect thermodynamique

En thermochimie, une *phase* est définie comme une quantité de matière qui peut être décrite par une même fonction énergie. Pour les phases condensées, l'énergie est décrite généralement par la fonction de Gibbs qui ne dépend que des variables pression, température et quantité de matière.

Des phases sont en équilibre lorsque les variables intensives température, pression et potentiels chimiques qui décrivent leur état sont égales. La *variance* d'un équilibre exprime le nombre de variables d'état intensives que l'on peut modifier sans changer le nombre et la nature des phases en équilibre. Pour un équilibre invariant, toutes les variables imposant cet équilibre sont fixées. L'évolution de l'une d'entre elles détruira l'équilibre en faisant disparaître une ou plusieurs phases. On observera alors un changement de phase invariant. Par opposition au stockage « par chaleur sensible » où, par une élévation de la température, l'énergie thermique est stockée dans le matériau principalement sous forme vibrationnelle, le stockage « par changement de phase » utilise un *déplacement* d'équilibre invariant.

Pour des raisons pratiques de maîtrise et de conditionnement, ce stockage ne s'intéresse qu'à des équilibres entre phases condensées, solides et liquides. Ces équilibres sont peu dépendants de la pression, qui peut alors être considérée comme constante et généralement égale à la pression atmosphérique; la variable déstabilisatrice de l'équilibre est la température. Dans ce cas d'après la *règle des phases*, dans un système à n constituants, un équilibre invariant met en jeu $n+1$ phases. Ce sont principalement des transformations allotropiques et surtout des fusions des composés simples, donc considérés comme mono-constitués, qui seront envisagées. Certains équilibres eutectiques dans des systèmes à deux, voire trois constituants, sont aussi proposés.

L'énergie thermique (*enthalpie* nécessaire à la rupture des liaisons interatomiques des phases stables à basse température et leur réarrangement) est stockée réversiblement. Au chauffage, les phases produites ont une *entropie* plus élevée que celle des phases ayant disparues. La réaction, réversible, restitue l'énergie thermique au refroidissement.

En guise d'exemple, sur la Figure 2-1 est reporté le diagramme enthalpique d'un composé simple, le nitrate de potassium KNO_3 . Ce composé présente deux transitions invariantes : une allotropie α - β à 401,2 K et la fusion à 607,6 K [42]. Ces deux transitions peuvent être utilisées en stockage de l'énergie « par chaleur latente ».

L'enthalpie correspondant à une transition solide-solide est généralement beaucoup plus faible que celle correspondant à la fusion. Dans les domaines de stabilité des phases α , β et liquide, un stockage « par chaleur sensible » est toujours possible.

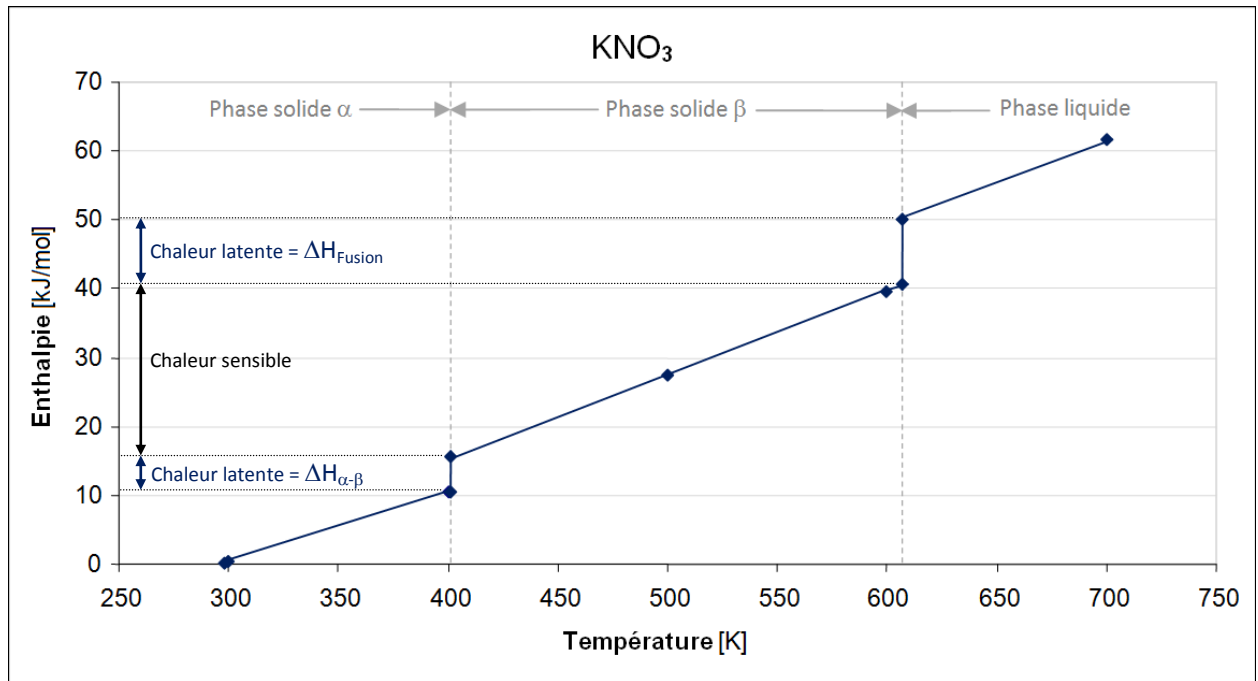


Figure 2-1 : Diagramme enthalpique type d'un composé simple [42]

Dans la pratique, le stockage de l'énergie thermique par fusion d'un MCP s'effectue dans un intervalle de température autour du point de fusion. Ainsi, la transformation d'un MCP solide à température T_1 en un liquide à température T_2 peut être décomposée en trois étapes :

- Le solide, à température T_1 , emmagasine de l'énergie pour atteindre la température de fusion T_F . Cette énergie est stockée sous forme de chaleur sensible.
- Une fois la température de fusion atteinte le matériau passe de l'état solide à l'état liquide. L'énergie est emmagasinée sous forme de chaleur latente.
- Lorsqu'il est entièrement liquide, le matériau stocke l'énergie qu'il reçoit sous forme de chaleur sensible, et sa température s'élève jusqu'à T_2 .

La quantité d'énergie stockée par une masse m chauffée de la température T_1 à la température T_2 est exprimée par la différence d'enthalpie $H_2 - H_1$ calculée par l'équation :

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_F} m C_{pS}(T). dt + mL_F + \int_{T_F}^{T_2} m C_{pL}(T). dt \quad (2.1)$$

Avec C_{pS} et C_{pL} la chaleur massique à pression constante du matériau respectivement dans les phases solide et liquide, et L_F la chaleur latente de fusion à la température T_F .

En considérant que les chaleurs spécifiques ne dépendent pas de la température, ce qui est une approximation correcte dans un petit intervalle de température, on peut écrire $C_{pS}(T) = C_{pS}$, et $C_{pL}(T) = C_{pL}$. L'équation (2.1) devient alors :

$$H_2 - H_1 = m C_{pS}(T_F - T_1) + mL_F + m C_{pL}(T_2 - T_F) \quad (2.2)$$

Un équilibre invariant ne mettant en jeu que des solides est aussi envisageable, le principal avantage étant la mise en œuvre du stockage moins contraignante que lorsqu'une phase liquide est présente. Cependant, les réactions solide-solide peuvent poser des problèmes de cinétique et de transfert thermique plus difficiles à résoudre que lorsqu'une phase liquide intervient. Les matériaux présentant des transitions solide-solide sont relativement peu nombreux dans la gamme de température choisie.

II.1.2. Aspect cinétique

Contrairement à la fusion qui s'amorce quasiment toujours à la même température et bénéficie d'un bon transfert thermique grâce à la convection naturelle qui se crée dans la phase liquide, la cristallisation présente souvent des retards à la nucléation entraînant une surfusion du liquide [1]. Ce phénomène est connu depuis les travaux de D. G. FAHRENHEIT sur les thermomètres à alcool et à mercure [40].

Lorsqu'on mesure la température au centre d'un échantillon de MCP de quelques mL au cours d'un refroidissement, comme schématisé sur la Figure 2-2, la cristallisation du solide ne débute pas forcément à la température d'équilibre solide-liquide T_F , mais souvent à une température plus basse T_C (communément appelée température de cristallisation). Pendant ce retard à la transformation liquide - solide, le liquide est métastable et dit surfondu.

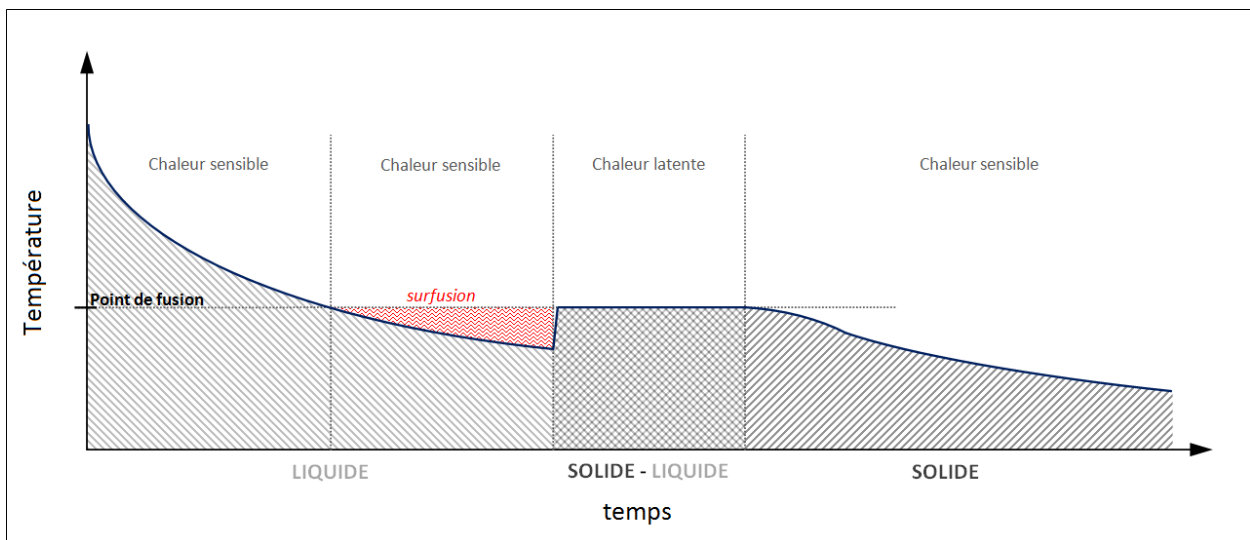


Figure 2-2 : Surfusion lors du refroidissement d'un MCP

BEDECARRATS [33] montre que la cristallisation d'un MCP est un phénomène stochastique. En effet, lors d'un refroidissement continu, des échantillons identiques ne cristallisent pas à la même température. De plus, un même échantillon subissant plusieurs cycles de chauffage-refroidissement ne cristallise pas toujours à la même température.

Par l'expérience, il est possible de mettre en évidence la température T_c^* à laquelle les cristallisations d'un MCP sont les plus nombreuses, où la probabilité de germination est donc la plus grande. Le degré de surfusion, qui représente l'écart entre la température d'équilibre solide-liquide et la température la plus probable de cristallisation est alors noté :

$$\Delta T = T_F - T_c^* \quad (2.3)$$

Avant de croître dans le liquide refroidi, les premiers cristaux doivent atteindre une taille critique pour former les premiers germes (voir Figure 2-3). En effet, la stabilité d'une particule solide vis-à-vis d'un liquide surfondu qui l'entoure est donnée par la valeur de la différence d'enthalpie libre entre les deux phases [1, 33, 35, 37, 41]. Elle contient une enthalpie libre volumique stabilisatrice qui varie comme le cube de la dimension de la particule solide, proportionnelle au degré de surfusion, et une enthalpie libre déstabilisatrice due à la création de l'interface, et donc proportionnelle au carré de sa dimension. L'enthalpie volumique décroît donc plus vite que l'enthalpie de surface ne croît, mais la particule ne peut être stable qu'à partir d'un certain rayon critique.

Cette germination dite homogène est cependant rarement observée car il existe toujours des sites de nucléation qui ont pour effet de diminuer l'énergie de surface : aspérités sur les parois du contenant, petites particules et impuretés dans le liquide, petits cristaux en état métastable, voire additifs nucléants (ensemencement). On parle alors de nucléations hétérogènes. En provoquant une perturbation mécanique dans le liquide surfondu (bullage, agitation, choc, irradiation ultrasonique, etc.), il est également possible d'obtenir des cristallisations soudaines.

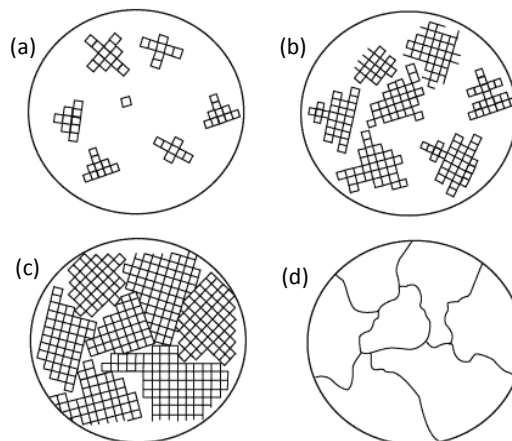


Figure 2-3 : Germination et croissance de la phase solide

- (a) Apparition des premiers germes
- (b) Croissance cristalline
- (c) Grains irréguliers formant les cristaux
- (d) Limites entre les grains, comme observé au microscope

II.1.3. Facteurs influençant le degré de surfusion d'un MCP

- Le volume et la nature du contenant :

Il s'agit du paramètre dont la variation peut, au plus, influencer la surfusion [33] : plus le volume de l'échantillon est petit, plus le degré de surfusion ΔT est grand [37]. L'une des explications les plus convaincantes repose sur le fait que la plupart des nucléations sont d'origine hétérogène et dépendent de la présence d'impuretés dans le MCP, mais aussi de la nature et l'état de surface de son contenant, de la présence d'aspérités sur les parois de l'échangeur thermique, etc.

Dans un échantillon macroscopique, les surfaces de contact avec le contenant ou le support sont plus importantes que pour des échantillons microscopiques, de même que la probabilité de présence d'impuretés dans le matériau.

- La pureté :

La température de cristallisation la plus probable d'un produit commercial est dans certains cas différente de celle du produit pur, en raison de la présence d'impuretés qui peuvent, si elles sont présentes en quantité suffisante, accélérer ou retarder la nucléation [41].

- La vitesse de refroidissement :

Le comportement d'un liquide surfondu est généralement très différent selon que la vitesse du refroidissement est grande (c'est-à-dire supérieure à 10°C/min) ou petite (de l'ordre d'1°C/min). Un même MCP peut présenter une cristallisation du liquide lors d'un refroidissement à faible vitesse (2°C/min), alors qu'il ne montre qu'une transition vitreuse lorsqu'il est refroidi plus rapidement (20°C/min) [34].

- La pression :

XANS et BARNAUD [35] ont étudié la surfusion de l'eau jusqu'à des pressions de 1080 bars et ont montré que le degré de surfusion ΔT avait tendance à augmenter avec la pression.

- L'histoire thermique :

Au cours de leur étude sur la surfusion de l'étain, RINCK et DELABROUILLE [36] ont observé une augmentation jusqu'à une valeur limite du degré de surfusion au cours des cycles de réchauffement – refroidissement successifs. De son côté, DUMAS [37] a montré qu'il peut exister pour un même MCP organique deux températures plus probables de cristallisation T_1^* et T_2^* . Le nombre de gouttes qui cristallisent autour de l'une ou l'autre de ces températures dépendant apparemment de la nature et du nombre de cycles de réchauffement – refroidissement subits par le MCP.

II.2. Critères de sélection des MCP

Bien qu'il existe de nombreux composés et mélanges cristallins candidats à la fonction de MCP, la plupart d'entre eux peuvent être rejetés pour toute application industrielle, compte tenu de critères économiques et sécuritaires, ou en raison de leurs propriétés physiques, chimiques ou thermiques. De nombreuses études ont été menées pour déterminer les obstacles majeurs rencontrés lors du développement d'un stockage thermique par chaleur latente. Les phénomènes de surfusion, ségrégation ou corrosion, ainsi que les techniques d'encapsulation sont au centre de toutes les recherches en matière de MCP.

II.2.1. Température de transition de phase

Afin d'utiliser un MCP pour une application donnée, il est indispensable de faire correspondre la température de changement de phase avec la température de fonctionnement du système. Il convient donc de déterminer la gamme de températures dans laquelle un stockage par chaleur latente peut être intégré au procédé en question.

II.2.2. Chaleur latente

La chaleur latente de fusion ou de transition d'un MCP est, pour le thermicien, l'expression de sa capacité à emmagasiner de l'énergie dans une quantité de matière donnée. Cette propriété est donc d'une importance capitale dans le choix du MCP mais d'autres facteurs, non moins importants pour une application industrielle, sont à considérer.

II.2.3. Tenue au cyclage thermique

On attend d'un MCP possédant de bonnes propriétés, qu'il les conserve tout le temps de son utilisation, afin que la durée de vie de l'unité de stockage soit la plus longue possible. Par exemple, les sels avec un grand degré d'hydratation ($10\text{H}_2\text{O}$, $12\text{H}_2\text{O}$, etc.), du fait de leur grande quantité d'eau, possèdent généralement une importante chaleur latente. Le problème est qu'ils présentent bien souvent une fusion incongruente ou semi-congruente, entraînant une diminution de la chaleur latente au cours des cycles, jusqu'à la ségrégation complète de la phase aqueuse.

La stabilité chimique du MCP est également étudiée, pour éviter que des phénomènes d'oxydation, d'hydrolyse, de décomposition thermique ou d'autres réactions avec le milieu environnant ne rentrent en jeu au cours de l'utilisation.

II.2.4. Surfusion et croissance cristalline

La cristallisation, lors de la restitution de la chaleur stockée, est le processus le plus critique lors de l'utilisation d'un MCP. Une nucléation rapide et une bonne conduction de la chaleur à travers la phase cristalline sont des critères essentiels dans le choix d'un MCP. Les connaissances en matière de nucléation et de croissance cristalline sont principalement issues d'études théoriques et expérimentales de la cristallisation de solutions. Elles montrent finalement que peu de MCP, et particulièrement dans les composés organiques, bénéficient d'une surfusion faible ou nulle.

Il est généralement difficile de déterminer si cette propriété est intrinsèque au matériau pur, ou si elle résulte de la présence d'impuretés.

Dans la plupart des procédés de stockage par chaleur latente, la cristallisation est amorcée grâce à l'ajout d'un agent nucléant, qui favorise l'apparition des premiers cristaux. La recherche d'un nucléant pour un MCP donné peut suivre deux approches : une méthode « raisonnée » et une plus « expérimentale » [12].

La première consiste à sélectionner des candidats isomorphes ou isotypiques, à partir de tables de données cristallographiques, puis à tester leur efficacité. Cependant une bonne concordance morphologique ne garantit pas toujours une activité nucléante. Dans la seconde approche, les expérimentateurs testent un maximum d'agents nucléants, guidés par leur intuition ou par les produits chimiques présents au laboratoire. Cette méthode étant tout autant couronnée de succès [1].

II.2.5. Densité

La densité du MCP est une propriété importante lors de la sélection d'un MCP, car une fois combinée à la chaleur latente, elle permet de rendre compte du volume nécessaire pour stocker une quantité de chaleur donnée. Pour une même famille de MCP, il n'est pas rare de voir la chaleur latente diminuer lorsque la densité augmente. C'est le cas, par exemple, des sels hydratés. Lorsque le degré d'hydratation d'un sel augmente, sa densité chute tandis que sa chaleur de fusion augmente, du fait de la forte teneur en eau. Selon les applications du stockage thermique, on considérera plutôt la chaleur latente massique (pour les applications « embarquées ») ou la chaleur latente volumique (pour les applications « stationnaires »).

II.2.6. Encapsulation et compatibilité

L'encapsulation a pour fonction de contenir le MCP dans son état liquide comme dans son état solide, tout en agissant comme une barrière pour les échanges chimiques avec le milieu extérieur. Le matériau de la capsule doit prévenir de tout gain ou perte d'humidité pour les MCP hygroscopiques, contenir les vapeurs des MCP organiques, et doit être assez résistant pour supporter les forces d'expansion ou de contraction qui sont exercées lors des variations de volume du changement d'état.

La sélection du MCP dépendra également de sa compatibilité avec les matériaux disponibles pour le contenir, car même s'il est toujours possible de trouver un matériau inerte qui ne sera pas sujet à corrosion, certains MCP peuvent être éliminés si le coût de leur conditionnement est trop élevé.

II.2.7. Sécurité et protection de l'environnement

La sécurité des personnes et de l'environnement est un objectif majeur dans le développement des MCP. La toxicité, la corrosion, les déchets ultimes tout comme les risques d'inflammation ou d'explosion, sont des éléments importants à prendre en compte lorsque l'on compare divers MCP.

Il faut néanmoins noter que presque tous les produits chimiques comportent des risques : du sel de table, dont la consommation en excès est un poison, aux 80 millions

de barils de pétrole brut inflammable extraits quotidiennement¹ pour répondre à nos besoins énergétiques, en passant par les engrais à base de nitrates utilisés pour amender les terres agricoles, qui peuvent devenir de puissants explosifs au contact de matériaux réducteurs. Pour cette raison, un niveau approprié de sécurité est nécessaire pour conditionner les MCP, mais il faut garder à l'esprit qu'une sécurité absolue reste illusoire.

Certains MCP peuvent également souffrir d'un manque de connaissances dans le domaine des risques chimiques et être pénalisés par une législation très stricte à leur égard, à tort ou à raison. Les législations en matière de sécurité peuvent d'ailleurs se montrer d'avis très diverses d'un pays à l'autre. Pour une application industrielle, le véritable choix porte donc sur le coût global du système pour répondre aux normes en vigueur.

II.2.8. Economie

Le dernier critère, mais non des moindres, repose sur le coût du matériau de stockage. Pour que celui-ci soit acceptable, il faut que le MCP soit disponible en quantités suffisantes et à un faible coût.

Le critère économique ne saurait se résumer au prix intrinsèque du MCP. En effet la nature du MCP peut avoir des conséquences directes sur le choix de l'enceinte de stockage, des échangeurs thermiques ou encore sur les performances générales du procédé dans son ensemble. Pour cette raison, il est indispensable de réaliser des comparaisons des différents candidats lors de leur utilisation pour l'application désirée. Ces comparaisons se font le plus souvent à l'aide de simulations numériques.

La Figure 2-6 proposée par ABHAT [2] détaille les grandes étapes de la conception d'un système de stockage de l'énergie thermique par chaleur latente :

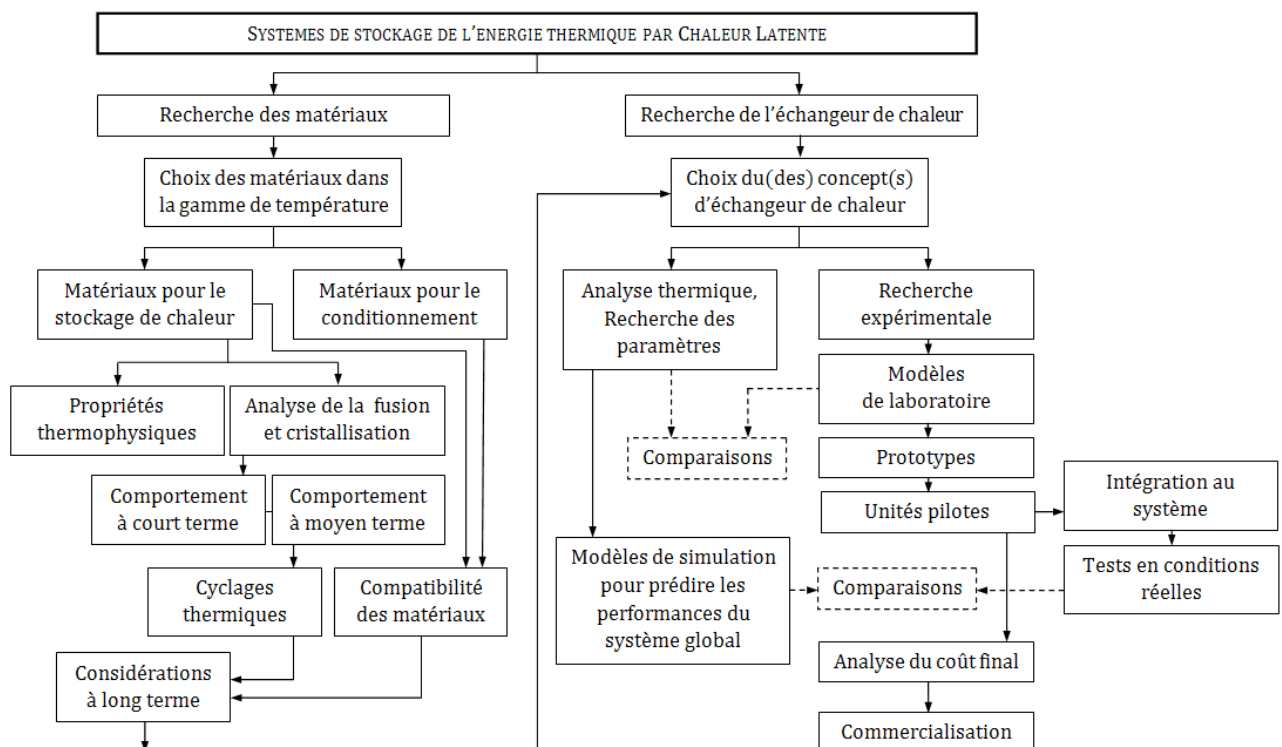


Figure 2-6 : Organigramme des différentes étapes du développement d'une unité de stockage par chaleur latente

¹ British Petroleum Statistical Review of World Energy, June 2010.

II.2.9. Caractéristiques d'un MCP idéal

Pour résumer, le MCP idéal devrait posséder les propriétés optimales suivantes :

◇ Propriétés thermodynamiques et thermiques :

- Une température de fusion dans la gamme de températures désirée.
- Une chaleur latente de fusion par unité de masse importante.
- Une haute densité, pour diminuer le volume du stockage.
- Une bonne conductivité thermique¹, pour améliorer les transferts thermiques et diminuer les gradients de température requis à la charge et à la décharge.
- Une bonne chaleur spécifique², pour bénéficier des effets du stockage en chaleur sensible.
- Une faible variation de volume pendant le changement de phase, pour pouvoir utiliser des géométries simples de capsules et d'échangeur.

◇ Stabilité chimique :

- Vis à vis de la température : Pas de décomposition chimique dans la gamme de température de fonctionnement du stockage. Une fusion congruente, pour que la composition chimique du MCP ne change pas au cours du temps.
- Vis à vis du milieu environnant : Pas de corrosion avec les matériaux de construction, pas de risque d'inflammabilité ni d'explosion en contact avec l'atmosphère.

◇ Propriétés cinétiques :

- Un fort taux de nucléation pour éviter la surfusion de la phase liquide.
- Une bonne vitesse de croissance cristalline, pour pouvoir répondre à la vitesse demandée de restitution de chaleur stockée.

◇ Propriétés sociétales (économie, sécurité, environnement) :

- Être disponible en grandes quantités.
- Être bon marché.
- Être non toxique pour le vivant.
- Être recyclable en fin de vie.

Il est très peu probable qu'un matériau simple puisse répondre à cette longue liste de critères. De nombreuses substances ont été étudiées dans la littérature comme MCP potentiels, mais seulement quelques-unes d'entre elles sont commercialisées en tant que tels.

Il arrive souvent qu'un MCP soit rejeté sur le défaut d'un seul critère. Par exemple, la modification des propriétés d'un matériau ou les précautions à prendre pour prévenir des risques de son utilisation peuvent entraîner un coût supplémentaire, qui handicape automatiquement la compétitivité économique de l'ensemble. Des *compromis* sont donc indispensables pour parvenir à trouver une solution industriellement acceptable.

¹ Une conductivité thermique inférieure à $0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ peut être limitant pour les échanges thermiques.

² Les chaleurs spécifiques des MCP étudiés sont généralement comprises entre 1 et $4 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

II.3. Première sélection de MCP

Le stockage de l'énergie thermique et plus particulièrement les MCP sont un des principaux axes de recherche en matière de stockage d'énergie des 30 dernières années. La quantité d'informations est relativement importante, mais également largement dispersée dans la littérature. De nombreux auteurs ont déjà proposé de répertorier les principales propriétés des MCP les plus courants [2-12, 18-20].

II.3.1. Classification des MCP

On distingue trois grandes familles de MCP : les composés organiques, les composés inorganiques et les mélanges eutectiques. En général, les composés organiques possèdent une capacité volumique de stockage par chaleur latente de 125 à 200 kJ/dm³, alors que les composés inorganiques, du fait de leur forte densité, ont une capacité volumique de stockage presque 2 fois supérieure : de 250 à 400 kJ/dm³ [2]. Chacune de ces familles peut être décomposée en sous-groupes, dont les comportements physiques et chimiques très différents influent sur la conception du système de stockage.

◇ Les matériaux organiques :

▪ Les paraffines :

Les paraffines sont, de façon générale, des substances à l'aspect cireux, aux propriétés très similaires. D'un point de vue chimique, elles font partie de la famille des alcanes, ces molécules linéaires d'hydrocarbures saturés à chaîne droite, de formule brute C_nH_{n+2} et de formule semi-développée $CH_3-(CH_2)_n-CH_3$. Lorsqu'elles contiennent entre 14 et 40 atomes de carbone, elles peuvent être nommées paraffines et utilisées comme MCP dont le point de fusion varie entre 6 et 80°C. Plus la chaîne est longue, plus la température de fusion et la chaleur latente sont élevées.

Les paraffines sont inertes vis-à-vis de la plupart des autres matériaux quoique modérément inflammables et stables en température, sûres et non-corrosives. Elles possèdent généralement une fusion congruente et ne présentent pas ou peu de surfusion. Elles ont toutefois une conductivité thermique plutôt faible, notamment à l'état solide et peuvent présenter des variations de volume de $\pm 15\%$ lors du changement de phase. Un bon conditionnement permet de s'affranchir de ces inconvénients mineurs [2, 3, 9].

▪ Les non-paraffines :

Les matériaux organiques non-paraffines constituent la plus grande gamme de MCP, avec des propriétés très diverses. De nombreux auteurs tels que LANE [1], ABHAT [2] ou BUDDHI et SAWHNEY [11] ont mené de vastes recherches sur les matériaux organiques et identifié un bon nombre d'esters, d'acides gras ou carboxyliques, d'hydrocarbures aromatiques, d'oses, d'alcools ou polyols, adaptés au stockage de l'énergie thermique.

Ces matériaux possèdent généralement une chaleur latente de fusion adéquate, mais sont inflammables et ont un point éclair assez bas. Ils sont généralement instables à hautes températures et présentent un niveau de toxicité variable.

◇ Les matériaux inorganiques :

▪ Les sels hydratés :

Les sels hydrates, caractérisés par une formule de type $M.nH_2O$ où M est un composé ionique salin inorganique, ont été étudiés en tant que MCP pour le stockage de l'énergie thermique depuis 1947, par TELKES [2]. De par leur densité, ils possèdent en général une importante chaleur latente volumique et couvrent une large gamme de températures de fusion. Au regard des autres MCP, ils possèdent de bonnes chaleur spécifiques ($> 1,5 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ en phase solide, entre 2 et $4 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ en phase liquide) et leurs variations de volume excèdent rarement $\pm 15\%$.

Beaucoup d'entre eux présentent une fusion incongruente. Lorsque le sel n'est pas entièrement soluble dans son eau d'hydratation à la température de fusion, un phénomène de décomposition apparaît, entraînant la formation d'une phase aqueuse saturée et d'une nouvelle phase solide, généralement un hydrate du même sel d'ordre inférieur [41]. De la différence de densité entre les deux phases peut résulter une ségrégation macroscopique difficilement réversible, car lors du refroidissement la phase solide ne se recombine pas toujours avec la solution saturée pour reformer le sel hydrate initial.

Ces MCP présentent aussi un certain degré de surfusion, qui doit être corrigé par l'ajout de matériaux nucléants pour amorcer la cristallisation et ont tendance à être corrosifs pour les conteneurs métalliques [1].

▪ Les métaux :

Les métaux, bien connus comme caloporteurs, ont été moins étudiés en tant que MCP. Pourtant lorsque le volume du stockage entre en considération, ils sont de bons candidats, compte tenu de leur haute densité. Les métaux ont surtout une bonne conductivité thermique, une chaleur spécifique relativement faible et une faible tension de vapeur.

L'utilisation des métaux comme MCP pose une série de problèmes d'ingénierie inhabituels, notamment pour leur conditionnement. La température de fusion de la plupart d'entre eux étant très élevée, ils sont souvent utilisés sous forme de mélanges eutectiques.

◇ Les eutectiques :

Un eutectique est un mélange d'au moins deux constituants ou phases dont la température d'équilibre solide-liquide est minimale et dont la fusion et la solidification s'effectuent comme celles d'un corps pur. Au moment de la fusion, les deux phases solides se liquéfient simultanément sans démixtion. Lors de la cristallisation, le liquide se solidifie en un mélange intime des cristaux.

Le phénomène est très général ; il est possible de trouver des eutectiques organique/organique, inorganique/inorganique ou encore organique/inorganique. Mais si de nombreux diagrammes de phase sont disponibles dans la littérature et renseignent sur la température de fusion de mélanges dans différentes proportions, les autres données physiques telles que la chaleur latente ou la densité sont nettement plus rares et dispersées dans la littérature.

II.3.2. Sélection des matériaux de stockage étudiés

Pour effectuer une sélection des MCP candidats pour notre application, une synthèse des études bibliographiques menées par de nombreux auteurs [1-12] a été réalisée puis complétée par des données d'encyclopédies de produits chimiques [13-17] ou d'autres sources telles que les fiches de sécurité de divers fournisseurs de produits chimiques (Alfa Aesar, Cole Parmer, Science Lab, Sigma Aldrich, etc.). Les propriétés thermophysiques, ainsi que des données relatives à la sécurité ou aux caractéristiques économiques y sont présentées, accompagnées de remarques utiles à une première sélection des MCP.

Sur la Figure 2-7 ci-dessous, nous avons reporté les différents MCP présentant une transition de phase (liquide-solide ou solide-solide) dans la gamme de température que l'on s'est fixée. Lorsque l'enthalpie massique de la transformation n'a pas été mentionnée par les auteurs, le MCP a été placé sur l'axe des abscisses.

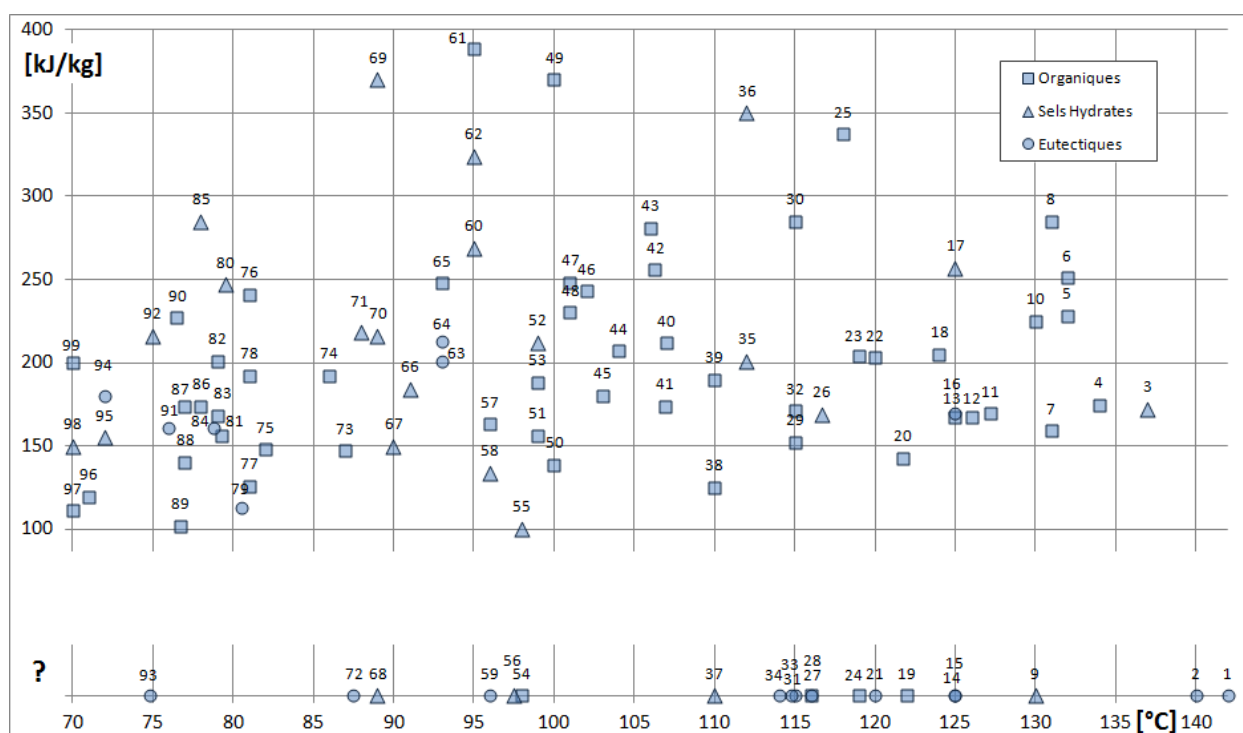


Figure 2-7 : Enthalpie massique et température de fusion des MCP répertoriés dans la littérature

Les données nécessaires à l'identification de ces 99 candidats sont présentées dans les Tableaux 2-1 à 2-4, qui trient ces matériaux en fonction de leur nature.

Les densités volumiques à l'état solide indiquées dans ces tableaux permettent de calculer la densité énergétique volumique maximale des MCP répertoriés. Il aurait été préférable d'utiliser les densités volumiques liquides, pour tenir compte de l'expansion des MCP au moment de leur fusion et se placer ainsi dans le cas le plus défavorable. Mais beaucoup de données sur les densités des matériaux à l'état liquide sont manquantes, rendant ainsi difficiles les comparaisons.

n°	Nom du MCP	T° fusion [°C]	ΔH fusion [kJ/kg]	Formule	Numéro du registre CAS	Densité solide [kg/m³]	Enthalpie volumique (solide) [kWh/m³]	Références Bibliographiques
3	Sodium Acetate trihydrate	137,0	172	NaC ₂ H ₃ O ₂ ·3H ₂ O	6131-90-4	1450	69	[3] [4] [12]
9	Magnesium Nitrate dihydrate	130,0		Mg(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	15750-45-5	1450 ^{20°C}		[5] [6] [15]
17	Ammonium Zinc Sulfate hexahydrate	125,0	257	(NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	7783-24-6	1931	119	[5]
26	Magnesium Chloride hexahydrate	116,7	169	MgCl ₂ ·6H ₂ O	7791-18-6	1570 ^{20°C}	74	[3] [4] [5] [6] [7] [9] [15] [25]
35	Aluminum Sulfate hexadecahydrate	112,0	201	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·16H ₂ O	16828-11-8	2710	151	[3] [4] [5] [6]
36	Lithium Hydroxide monohydrate	112,0	350	LiOH·H ₂ O	1310-66-3	1510	147	[5] [15] [16]
37	Calcium Bromide tetrahydrate	110,0		CaBr ₂ ·4H ₂ O	?			[3] [4] [5] [6]
52	Lithium Chloride monohydrate	99,0	212	LiCl·H ₂ O	16712-20-2	1780	105	[3] [4] [15]
55	Cobalt Sulfate heptahydrate	98,0	100	CoSO ₄ ·7H ₂ O	10026-24-1	2030 ^{20°C}	56	[10] [14]
56	Sodium Sulfide hydrate	97,5		Na ₂ S·5½H ₂ O	?	1430 ^{16°C}		[3] [4] [6]
58	Cupric Sulfate pentahydrate	96,0	134	CuSO ₄ ·5H ₂ O	7758-99-8	2284	85	[25]
60	Ammonium Alum dodecahydrate	95,0	269	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	7784-26-1	1640 ^{25°C}	123	[3] [4] [6] [15] [21]
62	Lithium Perchlorate trihydrate	95,0	324	LiClO ₄ ·3H ₂ O	13453-78-6	1840	166	[15]
66	Potassium Alum dodecahydrate	91,0	184	KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	7784-24-9	1725	88	[3] [4] [9] [15]
67	Magnesium Nitrate hexahydrate	90,0	150	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	13446-18-9	1636 ^{25°C}	68	[3] [4] [6] [7] [9] [21] [25]
68	Aluminum Nitrate octahydrate	89,0		Al(NO ₃) ₃ ·8H ₂ O	?	1058		[6]
69	Strontium Hydroxide octahydrate	89,0	370	Sr(OH) ₂ ·8H ₂ O	1311-10-0	1900 ^{25°C}	195	[3] [4] [15]
70	Chrome Alum dodecahydrate	89,0	216	CrK(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	7788-99-0	1830	110	[15]
71	Aluminum Sulfate octadecahydrate	88,0	218	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	7784-31-8	1690	102	[3] [4] [6] [14]
80	Tetrasodium Pyrophosphate decahydrate	79,5	247	Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	13472-36-1	1820	125	[3] [4] [15]
85	Barium Hydroxide octahydrate	78,0	285	Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	12230-71-6	2070 ^{24°C}	164	[3] [4] [6] [9] [10] [12] [14] [15] [31]
92	Trisodium phosphate dodecahydrate	75,0	216	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	10101-89-0	1630	98	[15]
95	Aluminum Nitrate nonahydrate	72,0	155	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	7784-27-2	1726 ^{25°C}	74	[3] [4] [9] [15] [21]
98	Lithium Acetate dihydrate	70,0	150	LiC ₂ H ₃ O ₂ ·2H ₂ O	6108-17-4	1300	54	[3] [4] [9]

Tableau 2-1 : Liste des MCP de type sels hydrates

n°	Nom du MCP	T° fusion [°C]	ΔH fusion [kJ/kg]	Formule	Numéro du registre CAS	Densité solide [kg/m³]	Enthalpie volumique (solide) [kWh/m³]	Références Bibliographiques
19	Isomaltulose monohydrate	122,0		C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ ·H ₂ O	15132-06-6	1770		[23]
24	Raffinose	119,0		C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆	512-69-6	1465		[23]
25	Erythritol	118,0	337	C ₄ H ₁₀ O ₄	149-32-6	1480 ^{25°C}	139	[5] [6] [20] [22] [23] [26] [27] [30] [31] [34]
42	D-Arabinitol	106,3	256	C ₅ H ₁₂ O ₅	488-82-4	1525	108	[5] [20]
45	D-Fructose	103,0	180	C ₆ H ₁₂ O ₆	57-48-7	1600 ^{20°C}	80	[5] [30]
47	Ribitol	101,0	248	C ₅ H ₁₂ O ₅	488-81-3	1525	105	[5] [20] [30]
48	L-Arabinitol	101,0	230	C ₅ H ₁₂ O ₅	7643-75-6	1525	97	[30]
53	Sorbitol	99,0	188	C ₆ H ₁₄ O ₆	50-70-4	1489 ^{20°C}	78	[5] [8] [16] [17] [20] [23] [26] [27]
54	Lactitol monohydrate	98,0		C ₁₂ H ₂₄ O ₁₁ ·H ₂ O	81025-04-9	700		[23]
65	Xylitol	93,0	248	C ₅ H ₁₂ O ₅	87-99-0	1520 ^{20°C}	105	[5] [8] [20] [23] [26] [27]

Tableau 2-2 : Liste des MCP de type saccharides ou polyols

n°	Nom du MCP	T° fusion [°C]	ΔH fusion [kJ/kg]	Formule	Numéro du registre CAS	Densité solide [kg/m ³]	Enthalpie volumique (solide) [kWh/m ³]	Références Bibliographiques
4	Phenacetin	134,0	175	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	62-44-2	1240	60	[3] [4] [5] [20]
5	Sebacic acid	132,0	228	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	111-20-6	1209 ^{25°C}	77	[5] [17] [20] [38]
6	Urea	132,0	251	CO(NH ₂) ₂	57-13-6	1323 ^{20°C}	92	[24] [38]
7	Phthalic Anhydride	131,0	159	C ₈ H ₄ O ₃	85-44-9	1480 ^{129°C}	65	[5] [19] [20] [38]
8	Tromethamine	131,0	285	C ₄ H ₁₁ NO ₃	77-86-1	1353 ^{23°C}	107	[3] [4] [20] [38]
10	DL-Malic acid	130,0	225	C ₄ H ₆ O ₅	617-48-1	1601 ^{20°C}	100	[17]
11	Benzamide	127,2	169	C ₇ H ₇ NO	55-21-0	1341 ^{20°C}	63	[3] [4] [5] [9]
12	Stilbene	126,0	167	C ₁₄ H ₁₂	103-30-0	970 ^{20°C}	45	[5] [9]
13	Cross-Linked HD-Polyethylene	125,0	167	(C ₂ H ₄) _n	9002-88-4	940 ^{20°C}	44	[3] [4] [5] [38]
18	Tris(Hydroxymethyl)Acetic Acid	124,0	205	C ₅ H ₁₀ O ₅	?	1468	84	[3] [4]
20	Benzoic acid	121,7	143	C ₇ H ₆ O ₂	65-85-0	1266 ^{15°C}	50	[3] [4] [5] [9] [38]
22	Valproic Acid	120,0	203	C ₈ H ₁₆ O ₂	99-66-1	904 ^{25°C}	51	[3] [4]
23	Succinic acid anhydride	119,0	204	C ₄ H ₄ O ₃	108-30-5	1560	88	[3] [4] [9] [17] [20]
28	Ammonium formate	116,0		NH ₄ HCO ₂	540-69-2	1280		[19]
29	Acetanilide	115,0	152	C ₈ H ₉ NO	103-84-4	1219 ^{15°C}	51	[3] [4] [5]
30	Hectane	115,0	285	C ₁₀₀ H ₂₀₂	6703-98-6			[5]
32	Quinone	115,0	171	C ₆ H ₄ O ₂	106-51-4	1318 ^{20°C}	63	[3] [4] [9]
38	Cross-Linked LD-Polyethylene	110,0	125	(C ₂ H ₄) _n	9002-88-4	920 ^{20°C}	32	[3] [4] [5]
39	Resorcinol	110,0	190	C ₆ H ₆ O ₂	108-46-3	1280	68	[5] [10]
40	Octadecanamide	107,0	212	C ₁₈ H ₃₇ NO	124-26-5	868	51	[5] [20]
41	Azelaic acid	106,9	174	C ₉ H ₁₆ O ₄	123-99-9	1225	59	[5] [17] [20]
43	Heptacontane	106,0	281	C ₇₀ H ₁₄₂	7719-93-9	836	65	[5] [17]
44	Pyrocatechol	104,0	207	C ₆ H ₆ O ₂	120-80-9	1344 ^{20°C}	77	[3] [4] [5] [9] [19]
46	Dimethyl fumarate	102,0	243	C ₆ H ₈ O ₄	624-49-7	1370 ^{20°C}	92	[3] [4] [9] [20]
49	Oxalic acid dihydrate	100,0	370	C ₂ H ₂ O ₄ ·2H ₂ O	6153-56-6	1653	170	[5] [15] [17]
50	p-Xylene dichloride	100,0	139	C ₈ H ₈ Cl ₂	623-25-6	1417 ^{25°C}	55	[3] [4] [9]
51	Glutaric acid	99,0	156	C ₅ H ₈ O ₄	110-94-1	1429 ^{15°C}	62	[3] [4] [9]
57	Alpha-naphthol	96,0	163	C ₁₀ H ₈ O	90-15-3	1181	53	[3] [4] [9]
61	Ethyl Lithium	95,0	389	C ₂ H ₅ Li	811-49-4	862	90	[10]
73	Dimethyltartrate	87,0	147	C ₆ H ₁₀ O ₆	608-68-4	1300 ^{45°C}	53	[10]
74	Monoaminopentaerythritol	86,0	192	C ₅ H ₁₃ NO ₄	36043-15-9			[10] [20]
75	Naphtalene	82,0	148	C ₁₀ H ₈	91-20-3	1145 ^{25°C}	47	[7]
76	Acetamide	81,0	241	C ₂ H ₅ NO	60-35-5	1159 ^{20°C}	78	[3] [4] [10]
77	Methyl bromobenzoate	81,0	126	C ₈ H ₇ BrO ₂	619-42-1	1689 ^{25°C}	59	[3] [4] [9]
78	Trimethylolethane	81,0	192	C ₅ H ₁₂ O ₃	77-85-0	1220 ^{25°C}	65	[10] [20]
81	Durene	79,3	156	C ₁₀ H ₁₄	95-93-2	838	36	[3] [4] [9]
82	Nitroisobutylglycol	79,0	201	C ₄ H ₉ NO ₄	77-49-6	1319	74	[10] [20]
83	Propionamide	79,0	168	C ₃ H ₇ NO	79-05-0	1042 ^{25°C}	49	[6]
86	Benzylamine	78,0	174	C ₇ H ₉ N	100-46-9	981 ^{20°C}	47	[9]
87	Bromated camphor	77,0	174	C ₁₀ H ₁₅ BrO	10293-06-8	1449	70	[3] [4] [9]
88	Thiosinamine	77,0	140	C ₄ H ₈ N ₂ S	109-57-9	1217 ^{20°C}	47	[3] [4] [9]
89	Phenylacetic acid	76,7	102	C ₈ H ₈ O ₂	103-82-2	1080	31	[3] [4] [9]
90	Arachidic Acid	76,5	227	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	506-30-9	824	52	[3] [4]
96	Biphenyl	71,0	119	C ₁₂ H ₁₀	92-52-4	1166 ^{24°C}	39	[6]
97	Dinitro-toluene	70,0	111	C ₇ H ₆ N ₂ O ₄	121-14-2	1407	43	[3] [4] [9]
99	Stearic Acid	70,0	200	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	57-11-4	940 ^{20°C}	52	[10]

Tableau 2-3 : Liste des autres MCP organiques

n°	Nature du MCP	T° fusion [°C]	ΔH fusion [kJ/kg]	Composition [%massique]	Densité solide [kg/m ³]	Enthalpie volumique (solide) [kWh/m ³]	Références Bibliographiques
1	NaNO ₂ +NaNO ₃ +KNO ₃	142,0		40 + 7 + 53	2143		[3] [4] [5] [18] [39]
2	Ca(NO ₃) ₂ +NaNO ₃ +KNO ₃	140,0		42 + 15 + 43	2297		[10] [18]
14	Bi+Pb	125,0		55,5 + 44,5	10484		[9] [10]
15	LiNO ₃ +CO(NH ₂) ₂	125,0		38,2 + 61,8	1734		[28]
16	LiNO ₃ +KNO ₃	125,0	170	33 + 67	2199	98	[5] [29] [39]
21	LiNO ₃ +NaNO ₃ +KNO ₃	120,0		30 + 18 + 52	2217		[5] [18] [28]
27	NaNO ₃ +Mg(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	116,0		10,9 + 71,9 + 17,2			[32]
31	NaNO ₃ +Mg(NO ₃) ₂ +Mg(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	115,0		10,6 + 73,6 + 15,8			[32]
33	LiNO ₃ +Mg(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	114,8		8,93 + 73,29 + 17,78			[32]
34	LiNO ₃ +Mg(NO ₃) ₂ +Mg(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	114,0		9,1 + 74,9 + 16			[32]
59	Bi+Pb+Sn	96,0		52,5 + 32 + 15,5			[9]
63	AlCl ₃ +NaCl	93,0	201	66 + 34	2373	132	[3] [4]
64	AlCl ₃ +NaCl+KCl	93,0	213	60 + 26 + 14	2329	138	[3] [4]
72	NaNO ₃ +Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	87,5		8,2 + 53,6 + 38,2			[32]
79	LiNO ₃ +NH ₄ NO ₃ +NaNO ₃	80,5	113	25 + 65 + 10	1942	59	[3] [4]
84	LiNO ₃ +LiCl+LiCl.H ₂ O	78,8	161	40,3 + 25,1 + 34,6			[32]
91	NH ₂ CONH ₂ +NH ₄ Br	76,0	161	66,6 + 33,4	1548 24°C	69	[3] [4] [6] [12]
93	Ca(NO ₃) ₂ +Zn(NO ₃) ₂ .H ₂ O	74,8		3,7 + 88,7 + 7,6			[32]
94	LiNO ₃ +Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	72,0	180	14 + 86	1610	81	[6]

Tableau 2-4 : Liste des MCP eutectiques

En prenant en compte la masse volumique des MCP dans leur état solide, il est possible de les comparer selon le critère de la densité énergétique volumique, dont la Figure 2-8 est la représentation graphique :

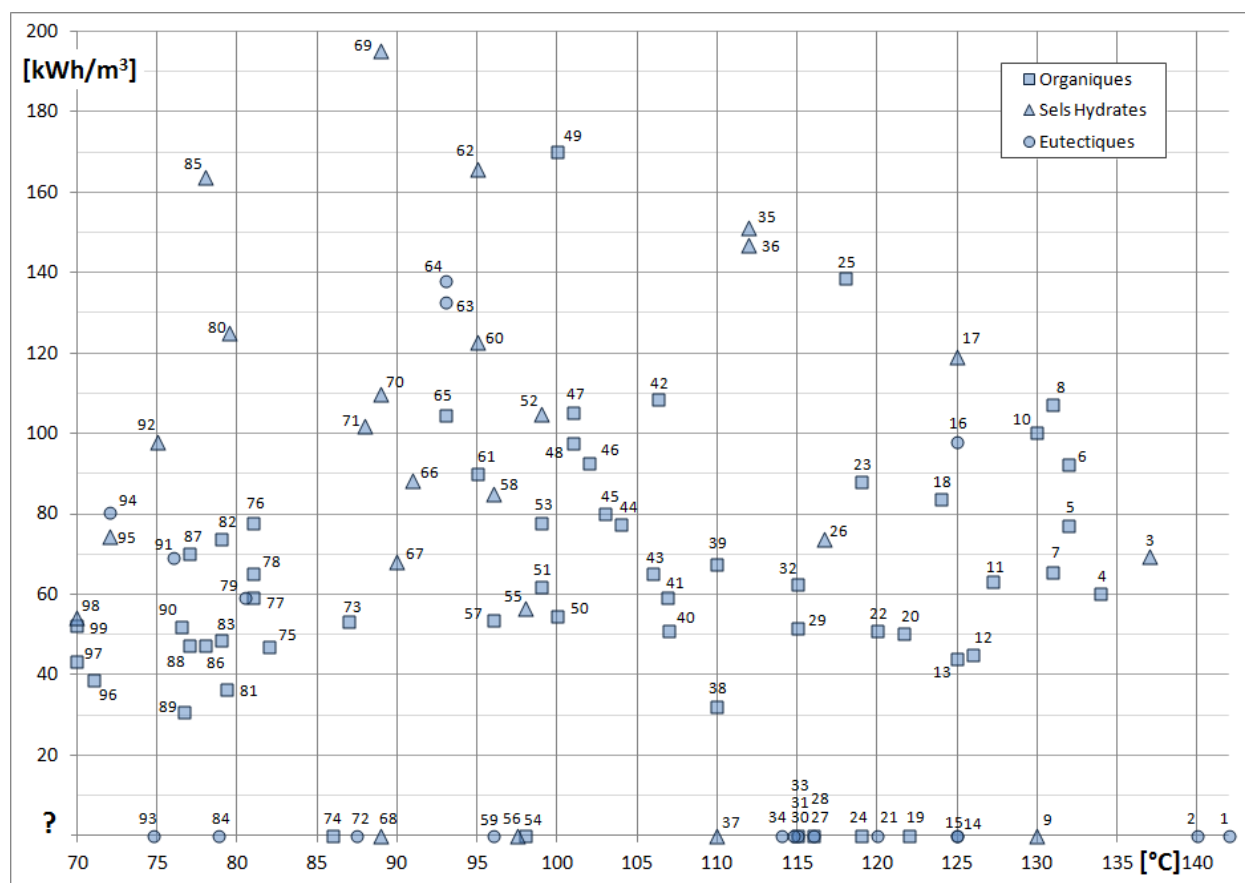


Figure 2-8 : Enthalpie volumique (solide) et température de fusion des MCP répertoriés

Une première sélection des MCP candidats a été réalisée. La gamme de température de l'étude a été réduite, en accord avec les résultats des campagnes de mesures sur les capteurs solaires développés par SAED et avec les informations communiquées par les fabricants de turbines. Le choix d'un milieu de stockage, le dimensionnement et le fonctionnement de l'installation toute entière sont intimement liés :

En effet, si la température de fusion du MCP est « trop élevée », le champ de captation solaire en amont devra être surdimensionné afin de fournir l'énergie nécessaire à la charge du stockage, entraînant un surcoût pour la centrale. À l'inverse, si la température de fusion est « trop basse », le rendement du cycle thermodynamique en aval sera plus faible – en accord avec le principe de Carnot – et entraînera une baisse de la production électrique de la centrale. Pour ces raisons, il a été décidé que notre étude devait se restreindre aux MCP possédant une *température de fusion supérieure à 85°C et inférieure à 135°C*.

Ce choix élimine de fait 28 des MCP répertoriés, dont un qui présentait un fort potentiel énergétique : l'hydroxyde de baryum octahydrate, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - n°85. Ce sel hydrate est presque toujours cité dans la littérature comme matériau pour le stockage de l'énergie thermique. Des études menées par la NASA dans les années 70 pour des applications de contrôle thermique des composants électroniques, mettent en avant une fusion congruente et une surfusion négligeable, ce qui en fait un très bon candidat pour le stockage [10]. Cependant LANE [12] mentionne quelques inconvénients de ce sel comme la tendance à réagir avec le CO_2 atmosphérique, la corrosion – notamment avec l'aluminium – et la toxicité pour l'homme et son environnement.

Le deuxième critère retenu pour sélectionner des MCP à étudier est *l'enthalpie volumique de fusion*, calculée à partir de la densité solide des différents candidats. Elle est représentative de la capacité maximale du milieu de stockage.

Les discussions avec les représentants de SAED ont permis de *définir le seuil de 70 kWh/m³* en dessous duquel les MCP sont jugés trop peu énergétiques pour être des candidats industriellement compétitifs. En effet, les solutions retenues pour le stockage par chaleur latente doivent au moins permettre de stocker une quantité d'énergie volumique plus importante qu'avec l'eau travaillant en chaleur sensible. Or une cuve d'eau sous pression soumise à une variation de 50°C (entre 85 et 135°C) permet de stocker près de 58 kWh/m³. Il faut également ajouter que l'enthalpie volumique ainsi exprimée ne tient pas compte du volume occupé par les échangeurs entre le MCP et le fluide caloporteur ni du volume mort nécessaire à l'expansion de la phase liquide, qui diminuent la capacité réelle de cette solution de stockage.

En faisant ce choix, 20 MCP répertoriés supplémentaires sont éliminés. Il reste alors 51 MCP candidats, que nous avons considérés au cas par cas.

Certains d'entre eux ont été exclus de notre étude en raison de leur caractère avéré dangereux pour le vivant (toxiques, allergènes, explosifs, etc.). La plupart des informations sont extraites des fiches de sécurité¹ des différents composés.

¹ Fiches de Sécurité : Alfa Aesar, Cole-Parmer, ScienceLab.
+ Annexe 1 de la Directive 67-548-CEE (substances dangereuses).

Les mélanges eutectiques bismuth-plomb (n°14) et bismuth-plomb-étain (n°59) ont été écartés du fait de la toxicité des composés, pour l'homme comme pour l'environnement. Les mélanges à base de chlorures d'aluminium et de sodium (n°63 et n°64) sont exclus en raison des risques combinés de corrosion et d'explosion de AlCl_3 au contact de l'eau. L'éthane de lithium (n°61) possède lui un point éclair très bas qui le rend extrêmement inflammable, même à température ambiante. Enfin, le fumarate de diméthyle (n°46) a été écarté en raison de ses propriétés allergènes qui peuvent, même à très faible concentration, produire des eczémas prononcés et étendus qu'il est difficile de traiter¹.

Ont également été évincés les mélanges eutectiques pour lesquels nous ne disposons pas d'informations suffisantes. Il s'agit des MCP n°27, 31, 33, 34 et 72. La température de fusion de leur composition eutectique est issue des prévisions d'un modèle thermodynamique permettant le calcul des régions inconnues d'un diagramme de phase [32]. Les quatre premiers reposent d'ailleurs sur l'utilisation de nitrate de magnésium dihydrate ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), mais ce sel n'est pas commercialisé sous cette forme en raison de son caractère hygroscopique qui tend à former rapidement de l'hexahydrate lorsqu'il est au contact de l'air humide.

Le nitrate de magnésium dihydrate (n°9) a donc été lui aussi exclu. En effet, les caractéristiques thermodynamiques d'un sel hydrate dépendent fortement de son taux d'hydratation. En accord avec SAED, le postulat suivant a été convenu : éviter de travailler avec des sels dont la teneur en eau peut être altérée par une exposition à l'air ambiant, qui rend plus complexe sa manipulation tant au laboratoire qu'à l'échelle industrielle. Ont donc été éliminés les MCP n° 35, 37, 56 et 68.

Le sulfate de cuivre pentahydrate (n°58) a été abandonné car sa fusion incongruente provoque une lente diminution de la capacité de stockage au cours des cycles successifs [25].

L'urée (n°6) ainsi que le mélange nitrate de lithium - urée (n°15) ont été écartés en raison d'une tendance à se dégrader au cours des cycles thermiques successifs. La décomposition de l'urée commençant quelques degrés au-delà de la fusion, vers 135°C, même dans des creusets hermétiquement fermés [38]. L'acide DL malique (n°10) et le formiate d'ammonium (n°28) sont également sujets à une décomposition très proche de la température de fusion, ce qui les exclut de notre application de stockage thermique.

Le tris(hydroxyméthyl)acetic acid (n°18) et le monoaminopentaerythritol (n°74), cités par SHARMA *ET AL.* [4], ne sont pas commercialisés, en raison de synthèses assez complexes. L'hectane (n°30) a été éliminé étant donné sa faible enthalpie volumique supposée, par analogie avec l'heptacontane, qui possède une enthalpie massique intéressante, mais une densité faible.

¹ L'Arrêté du 4 décembre 2008 suspend la mise sur marché de sièges et articles chaussants qui utilisaient le fumarate de diméthyle comme fongicide pour prévenir des moisissures.

Parmi les MCP restant, il est possible de définir plusieurs « familles ». Les saccharoses et polyols (sucres ou dérivés) étant assez nombreux, nous avons décidé de nous intéresser uniquement à ceux dont la littérature fait le plus état.

Les polyols (sucres possédant des fonctions alcool) érythritol, sorbitol et xylitol ont été retenus, tandis que le D-arabinitol (n°42) et son stéréo-isomère L-arabinitol (n°48), le ribitol (n°47) et le lactitol monohydrate (n°54) ont été écartés de notre étude. Les oses tels que l'isomaltulose monohydrate (n°19), le raffinose (n°24) et le D-fructose (n°45), ont également été évincés, en raison de leur tendance à se décomposer rapidement après fusion [38].

Il reste alors 20 MCP candidats pour notre application, représentés sur la Figure 2-9 et rappelés dans le Tableau 2-5 :

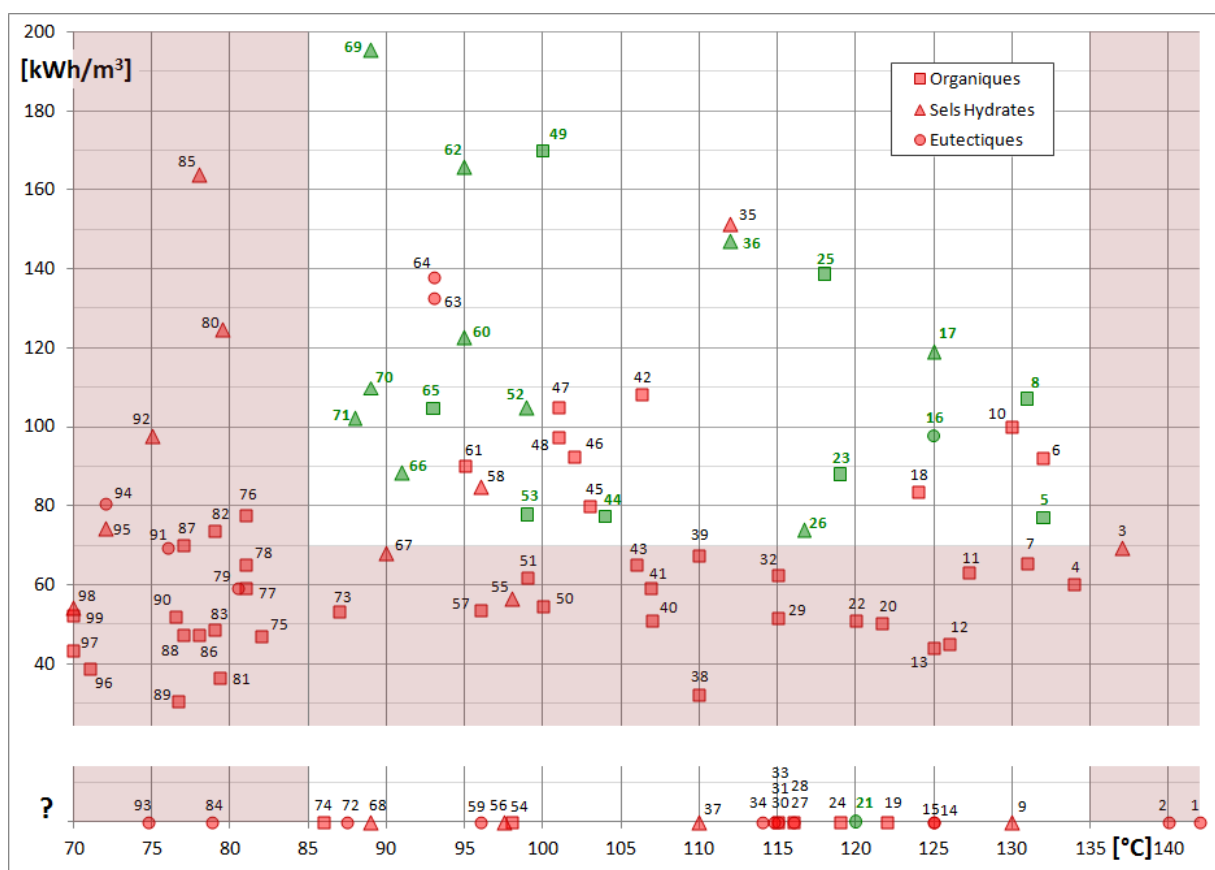


Figure 2-9 : MCP sélectionnés pour des essais au laboratoire (♦ sélectionnés ; ♦ exclus)

n°	Nom du MCP	T° fusion [°C]	Enthalpie volumique (solide) [kWh/m³]
5	Sebacic acid	132,0	77
8	Tromethamine	131,0	107
16	LiNO ₃ +KNO ₃	125,0	104
17	Ammonium Zinc Sulfate hexahydrate	125,0	119
21	LiNO ₃ +NaNO ₃ +KNO ₃	120,0	-
23	Succinic acid anhydride	119,0	88
25	Erythritol	118,0	139
26	Magnesium Chloride hexahydrate	116,7	74
36	Lithium Hydroxide monohydrate	112,0	147
44	Pyrocatechol	104,0	77

n°	Nom du MCP	T° fusion [°C]	Enthalpie volumique (solide) [kWh/m³]
49	Oxalic acid dihydrate	100,0	170
52	Lithium Chloride monohydrate	99,0	105
53	Sorbitol	99,0	78
60	Ammonium Alum dodecahydrate	95,0	123
62	Lithium Perchlorate trihydrate	95,0	166
65	Xylitol	93,0	105
66	Potassium Alum dodecahydrate	91,0	88
69	Strontium Hydroxide octahydrate	89,0	195
70	Chrome Alum dodecahydrate	89,0	110
71	Aluminum Sulfate octadecahydrate	88,0	102

Tableau 2-5 : Liste des MCP sélectionnés pour des essais au laboratoire (♦)

II.3.3. Protocole de l'étude calorimétrique

L'étape de sélection a permis de retenir 10 MCP de type hydrates salins, 8 MCP organiques (dont 3 font partie de la famille des polyols) et 2 mélanges eutectiques à base de nitrates. L'étude calorimétrique détaillée de ces 20 MCP candidats pour notre application de stockage thermique occupe les quatre prochains chapitres de ce manuscrit :

Tous les MCP sont d'abord testés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). De petits échantillons (100 μ L) de grande pureté sont analysés au moyen d'un DSC 131 (Setaram) pour déterminer avec précision les enthalpies et températures de fusion. Un premier test de cyclage thermique est réalisé dans ce calorimètre, pendant lequel le matériau subit 50 cycles à la vitesse de 5°C/h. La réversibilité des changements d'état est ainsi vérifiée.

Les résultats des essais pour les 18 composés simples sont présentés dans le chapitre III, tandis que les 2 mélanges eutectiques inorganiques font l'objet d'un chapitre entier.

Les phénomènes de surfusion étant plus importants dans de petits volumes, les résultats obtenus au cours des refroidissements en DSC ne sont pas représentatifs des phénomènes réels observés dans des nodules de MCP beaucoup plus volumineux. Pour cette raison, un calorimètre différentiel « *eXtra Large* » (« XL ») d'un nouveau genre a été conçu, afin de rendre compte au mieux de la cinétique des changements de phase se produisant dans une enceinte de plus d'un demi-litre.

De plus, les cellules de ce calorimètre sont remplies des composés étudiés, mais de pureté industrielle. Sont ainsi déterminées les gammes de températures de cristallisation des matériaux industriels dans des conditions proches de leur future utilisation. Les résultats sont présentés dans le chapitre IV.

Enfin, deux chapitres supplémentaires (V et VI) sont réservés à l'étude de la surfusion des polyols (n° 25, 53 et 65) et aux mélanges eutectiques de nitrates (n° 16 et 21).

Bibliographie du Chapitre II

- [1] LANE G.A. Phase change materials for energy storage nucleation to prevent supercooling. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 27: 135-160. (1992)
- [2] ABHAT A. Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials. *Solar Energy*, Vol. 30, No. 4: 313-332. (1983)
- [3] SHARMA S.D. SAGARA K. Latent heat storage materials and system: a review. *International Journal of Green Energy* 2: 1-56. (2005)

- [4] SHARMA S.D., KITANO H., SAGARA K. Phase change materials for low temperature solar thermal applications. *Res. Rep. Fac. Eng. Mie Univ. Vol.29*: 31-64. (2004)
- [5] WASCHULL J., MÜLLER R., RÖMER S. Investigation of phase change materials for elevated temperatures. *Department of Applied New Technologies, Dresden, Germany.* (2009)
- [6] ZALBA B., MARÍN J.M., CABEZA L.F., MEHLING H. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering* 23: 251-283. (2002)
- [7] FARID M.M., KHUDHAIR A.M., RAZACK S.A.K., AL-HALLAJ S. A review on phase change energy storage: materials and applications. *Energy Conversion and Management* 45: 1597-1615. (2003)
- [8] KENISARIN M., MAHKAMOV K. Solar energy storage using phase change materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11: 1913 -1965 (2007)
- [9] SHARMA A., TYAGI V.V., CHEN C.R., BUDDHI D. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13: 318–345. (2007)
- [10] HALE D.V., HOOVER M.J., O'NEILL M.J. Phase change materials handbook. *National Aeronautics and Space Administration, George C. Marshall Space Flight Center, Alabama.* (1971)
- [11] BUDDHI D., SAWHNEY R.L. Proceeding of thermal energy storage and energy conversion. *School of energy and environmental studies. Devi Ahilya University. Indore, India. February 24-25.* (1994)
- [12] LANE G.A. Solar heat storage: Latent heat materials Volume I. *CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.* (1983)
- [13] BUDAVARI S. The Merck Index: An encyclopedia of chemicals, drugs, and biological. Eleventh edition. *Merck & Co., Inc. Rahway, New Jersey.* (1989)
- [14] PATNAIK P. Handbook of inorganic chemicals. *The McGraw-Hill Companies, Inc. New York.* (2003)
- [15] PERRY D.L., PHILLIPS S.L. Handbook of inorganic compounds. *CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.* (1995)
- [16] LIDE D.R. CRC Handbook of chemistry and physics version 2007: A ready-reference book of chemical and physical data. *CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.* (2007)
- [17] YAWS C.L. Chemical properties handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals. *The McGraw-Hill Companies, Inc. New York.* (1999)
- [18] BRADSHAW R.W., MEEKER D.E. High-temperature stability of ternary nitrate molten salts for solar thermal energy systems. *Solar Energy Materials* 21: 51-60. (1990)

- [19] BRICARD A., CHABANNE J., MANIFICAT A., VACHET F. Stockage thermique par chaleur latente dans la gamme 100 à 150°C : Étude expérimentale et modélisation des cinétiques de stockage et de déstockage sur un accumulateur de 25 kWh. *Revue Phys. Appl.* 17: 595-605. (1981)
- [20] ZHANG Z.-Y., FRENKEL M., MARSH K.N., WILHOIT R.C. Thermodynamic properties of organic compounds and their mixtures. Subvolume A: Enthalpies of fusion and transition of organic compounds. *Springer-Verlag, Berlin*, (1996)
- [21] MINEVICH A., MARCUS Y., BEN-DOR L. Densities of solid and molten salt hydrates and their mixtures and viscosities of the molten salts. *J. Chem. Eng. Data* 49: 1451-1455. (2004)
- [22] KAKIUCHI H., YAMAZAKI M., YABE M., CHIHARA S., TERUNUMA Y., SAKATA Y. AND USAMI T. A study of erythritol as phase change material. *IEA Annex 10 – PCMs and Chemical Reactions for Thermal Energy Storage 2nd Workshop, November 11-13, Sofia, Bulgaria.* (1998)
- [23] BUBNÌK Z., KADLEC P., URBAN D., BRUHNS M. Sugar technologists manual. Chemical and physical data for sugar manufacturers and users. 8th edition. *Bartens, Berlin.* (1995)
- [24] EL-BASSUONI A.-M.A., TAYEB A.M., HELWA N.H., FATHY A.M. Modification of urea-sodium acetate trihydrate mixture for solar energy storage. *Renewable Energy* 28: 1629-1643. (2003)
- [25] CANTOR S. DSC study of melting and solidification of salt hydrates. *Thermochimica Acta*, 33: 69-86. (1979)
- [26] TALJA R.A., ROOS Y.H. Phase and state transition effects on dielectric, mechanical, and thermal properties of polyols. *Thermochimica Acta* 380: 109-121. (2001)
- [27] KAIZAWA A., MARUOKA N., KAWAI A., KAMANO H., JOZUKA T., SENDA T., AKIYAMA T. Thermophysical and heat transfer properties of phase change material candidate for waste heat transportation system. *Heat Mass Transfert* 44: 763-769. (2008)
- [28] BERGMAN A.G., NOGOEV K. The $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-LiNO}_3$, $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-NaNO}_3$ and $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-NaNO}_3$ systems. *Russian Journal of Inorganic Chemistry Vol.9 No.6:* 771-773. (1964)
- [29] COOK L.P., MCMURDIE H.F., ONDIK H.M., KESSELL K.M., RODTANG M.J., MESSINA C.G. Phase Diagrams for Ceramists Volume VII. *Compiled in the Ceramics Division, National Institute of Standards and Technology.* (1989)
- [30] RAEMY A., SCHWEIZER T.F. Thermal behavior of carbohydrates studied by heat flow calorimetry. *Journal of Thermal Analysis, Vol. 28:* 95-108. (1983)
- [31] SHUKLA A., BUDDHI D., SAWHNEY R.L. Thermal cycling test of few selected inorganic and organic phase change materials. *Renewable Energy* 33: 2606-2614. (2008)

- [32] ZENG D., VOIGT W. Phase diagram calculation of molten salt hydrates using the modified BET equation. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 27: 243–251. (2003)
- [33] BEDECARRATS J.-P. Étude des transformations des matériaux à changements de phases encapsulés destinés au stockage du froid. *Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour*. (1993)
- [34] LOPES JESUS A.J., NUNES S.C.C., RAMOS SILVA M., MATOS BEJA A., REDINHA J.S. Erythritol: crystal growth from the melt. *International Journal of Pharmaceutics* 388: 129-135. (2010)
- [35] XANS P., BARNAUD G. Etude des conditions de rupture spontanée des états de surfusion de l'eau et de l'eau lourde en volumes de l'ordre de 5mm³ et de quelques microns cubes en fonction de la pression ($P < 1100$ bars). *C.R. Acad. Sc. Paris, t. 280* : 25-27. (1975)
- [36] RINCK E., DELABROUILLE J.C. Surfusion de l'étain, influence de la pureté du métal. *C.R. Acad. Sci. Paris, 4, 2*: 131-141. (1965)
- [37] DUMAS J.P. Étude de la rupture de métastabilité et du polymorphisme des corps organiques. *Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour*. (1976)
- [38] HAILLOT D., BAUER U., TAMME R. Thermal analysis of phase change materials in the temperature range 120-150°C. *Thermochimica Acta* 513: 49-59 (2011)
- [39] TAMME R., BAUER T., BUSCHLE J., LAING D., MÜLLER-STEINHAGEN H., STEINMANN W.D. Latent heat storage above 120°C for applications in the industrial process heat sector and solar power generation. *International Journal of Energy Research* 32: 264-271. (2008)
- [40] FAHRENHEIT D.G. Experimenta et Observationes de Congelatione aquae in vacuo factae. *Philosophical Transactions (London)* 33: 78-84 (1724)
- [41] CHABANON F. Contribution à l'étude physico-chimique du changement de phase de sels hydratés en vue de l'application au stockage de chaleur. *Thèse de Doctorat, Université de Nice*. (1979)
- [42] I. BARIN. *Thermochemical Data of Pure Substances, Third Edition*. (1995)

« Les sentiments sont des métaux.

Il importe d'en connaître la densité.

Il importe également d'en connaître la température de fusion. »

[Francis Dannemark] *Sans nouvelles du paradis.*

CHAPITRE III

MESURES DES ENTHALPIES ET TEMPÉRATURES DE CHANGEMENTS DE PHASE

Sommaire

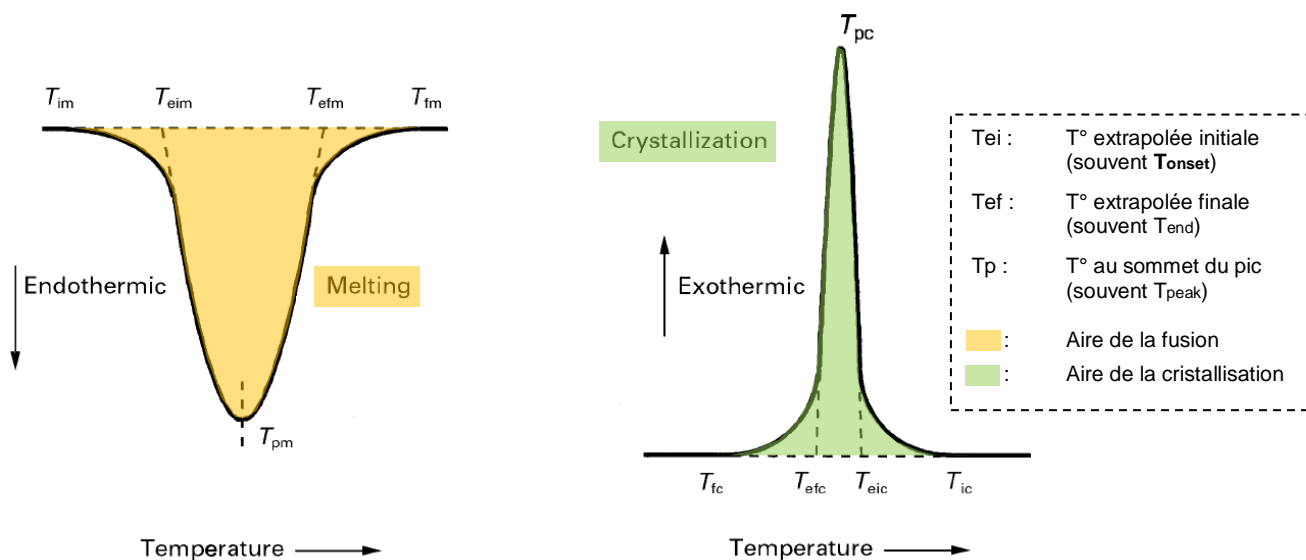
III.1.	Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	62
III.2.	Matériaux testés	68
III.2.1.	<i>Tromethamine</i>	70
III.2.2.	<i>Acide Sébacique</i>	71
III.2.3.	<i>Acide Succinique anhydride</i>	73
III.2.4.	<i>Acide Oxalique dihydrate</i>	75
III.2.5.	<i>Pyrocatechol</i>	77
III.2.6.	<i>Erythritol</i>	79
III.2.7.	<i>Xylitol</i>	82
III.2.8.	<i>Sorbitol</i>	83
III.2.9.	<i>Chlorure de Magnésium hexahydrate</i>	84
III.2.10.	<i>Hydroxyde de Strontium octahydrate</i>	86
III.2.11.	<i>Hydroxyde de Lithium monohydrate</i>	88
III.2.12.	<i>Perchlorate de Lithium trihydrate</i>	90
III.2.13.	<i>Chlorure de Lithium monohydrate</i>	91
III.2.14.	<i>Sulfate de Chrome Potassium dodécahydrate</i>	93
III.2.15.	<i>Sulfate de Zinc Ammonium hexahydrate</i>	94
III.2.16.	<i>Sulfate d'Ammonium Aluminium dodécahydrate</i>	96
III.2.17.	<i>Sulfate d'Aluminium Potassium dodécahydrate</i>	97
III.2.18.	<i>Sulfate d'Aluminium octadécahydrate</i>	98
III.3.	Récapitulatifs des essais par DSC	99
	Bibliographie du Chapitre III	103

III.1. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

◇ Principe de fonctionnement :

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique d'analyse thermique qui permet de mesurer les enthalpies et températures de transition. Le principe est de mesurer la différence des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et le four et entre une référence inerte et le four, soumis à une même consigne thermique. Le signal obtenu est l'image du flux thermique nécessaire pour que la température de l'échantillon augmente ou diminue à une vitesse donnée. Le rapport de ces deux grandeurs est directement proportionnel à la chaleur spécifique du matériau étudié.

Cette technique visualise les transformations de phases accompagnées d'un échange de chaleur. Le sens de cet échange dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transformation (Figure 3-1). Par exemple, un solide qui fond va absorber plus de chaleur que la référence pour que sa température suive la même évolution que celle de la référence inerte. La transformation se caractérise sur le thermogramme par un pic dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de transformation.



Les mesures présentées dans ce chapitre sont effectuées avec un DSC Setaram 131. Un plateau en chromel-constantan est disposé à l'intérieur d'un petit four à résistor métallique de faible inertie thermique. Il peut accueillir des creusets en aluminium d'une capacité de 120 microlitres, ou des creusets en acier inoxydable étanches à joint sertissable, d'une capacité de 30 microlitres et capables de supporter des tensions de vapeur allant jusqu'à 100 bars (Figure 3-2).

¹ Selon la norme EN ISO 11357-3 de 1999 : Differential Scanning Calorimetry. Part 2: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization

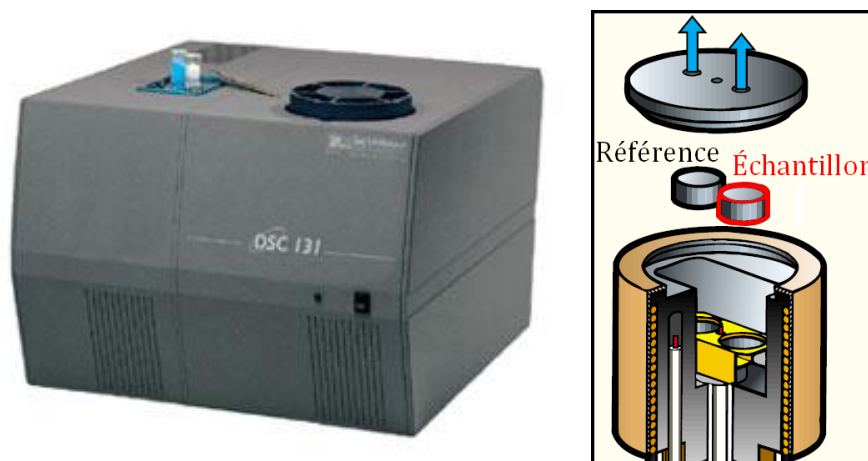


Figure 3-2 : DSC131 de Setaram, avec vue du four et du porte-échantillons.

◇ Étalonnage :

La mesure de la température de l'échantillon est réalisée par un thermocouple situé près de celui-ci. Bien que cette mesure se fasse à proximité de l'échantillon, une différence avec la température réelle est observée. Elle est due au gradient thermique d'une part et au transfert limité de la chaleur à travers la paroi du creuset et du détecteur d'autre part. La correction en température évolue donc avec la vitesse de programmation utilisée ou la nature du creuset employé [11]. Pour effectuer cette correction, il est nécessaire d'utiliser des matériaux de référence avec des points de fusion ou de transformation connus, comme ceux présentés par le Tableau 3-1.

Pour chacun des matériaux *étalons*, plusieurs essais sont réalisés à différentes vitesses V_i , à partir desquelles ont été calculées les corrections de température associées $\Delta T_i = T_{onset_i} - T_{f_i}$, qui correspondent à la différence entre la température *mesurée* et la température de fusion *référence*.

À partir de ces essais, les coefficients B_0 , B_1 et B_2 de la relation de correction (3.1) ont été déterminés par régression linéaire, pour deux types de creuset différents (aluminium et acier serti) :

$$\Delta T_i = B_0 + B_1 \cdot T_{onset_i} + B_2 \cdot V_i \quad (3.1)$$

Matériau Étalon	Température de transition ou fusion	Enthalpie de la transformation	Références
Mercure (Hg)	-38,834 °C	11,469 J/g	NIST ¹ , ITS-90 ²
Gallium (Ga)	29,760 °C	80,174 J/g	NIST
Naphtalène (C ₁₀ H ₈)	80,230 °C	148,107 J/g	NIST
Acide Benzoïque (C ₇ H ₆ O ₂)	122,350 °C	147,902 J/g	NIST
Indium (In)	156,598 °C	28,500 J/g	ITS-90
Étain (Sn)	231,928 °C	60,220 J/g	NIST, ITS-90

Tableau 3-1 : Températures et enthalpies de fusion de quelques références utilisées pour l'étalonnage du DSC131

¹ National Institute of Standards and Technology

² International Temperature Scale of 1990

L'étalonnage du DSC nécessite également la détermination d'une fonction de calibrage en énergie $K(T)$, ou sensibilité de l'instrument, qui dépend de la température. Cette sensibilité est généralement exprimée en $\mu\text{V}/\text{mW}$ et permet de relier le signal électrique $E_{\text{lec}}(T)$ délivré par l'instrument à la puissance thermique $P_{\text{th}}(T)$ absorbée (ou restituée) par l'échantillon.

$$E_{\text{lec}}(T) = K(T) \times P_{\text{th}}(T) \quad (3.2)$$

L'étalonnage est réalisé de la façon suivante :

- Sélection de deux ou plusieurs matériaux dont les propriétés sont normalisées, et qui possèdent un point de fusion dans ou autour de la gamme de température désirée ;
- Essais sur ces matériaux *étalons*, dans les mêmes conditions que celles qui seront utilisées pour les échantillons (vitesse de chauffage, nature des creusets) ;
- Enregistrement du tracé du signal électrique en fonction de la température (exemple Figure 3-3) ;
- Détermination de la fonction de calibrage par comparaison des données mesurées par l'instrument avec les propriétés normalisées des matériaux.¹

En notant H_i l'enthalpie de fusion *référence* (en J/g) de l'étalon i de masse m_i (en g), et S_i l'aire du pic de fusion *mesurée* (en $\mu\text{V.s}$), on détermine la sensibilité K_i à la température de fusion de l'étalon T_{f_i} à l'aide de la relation :

$$K_i(T_{f_i}) = \frac{1}{m_i} \times \frac{S_i}{H_i} \quad (3.3)$$

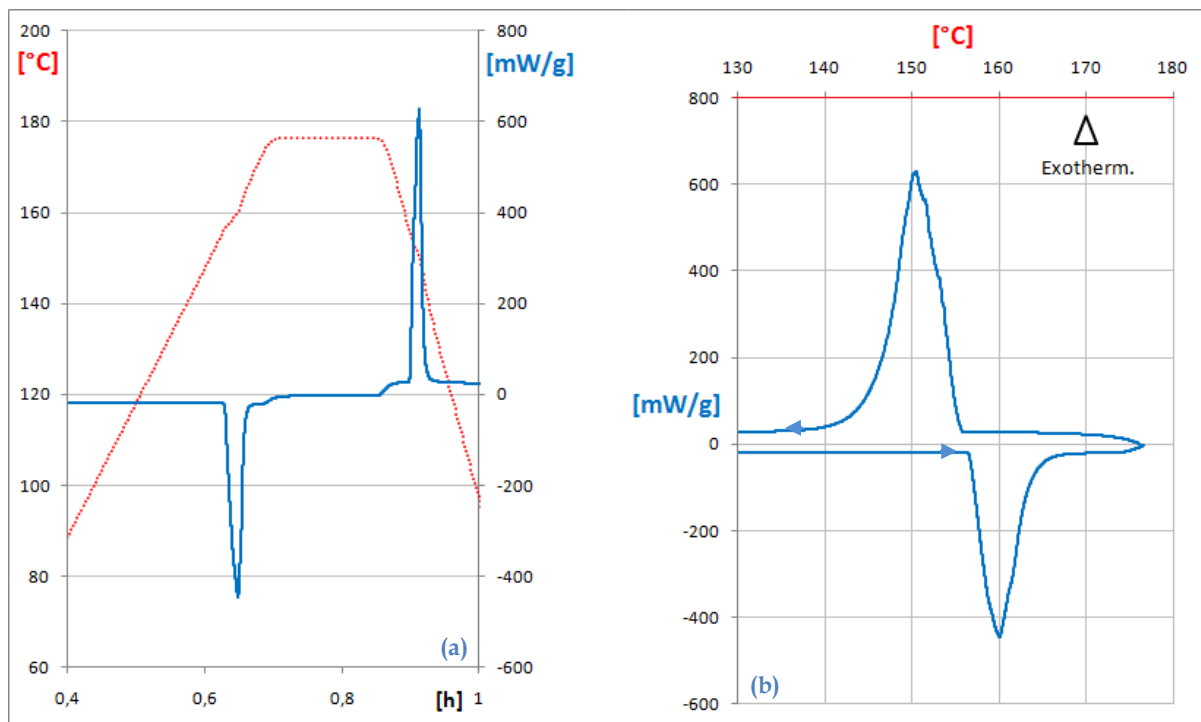


Figure 3-3 : Thermogramme d'un échantillon d'Indium lors d'un chauffage à 5°C/min suivi d'un refroidissement à 10°C/min. (a) : température et flux de chaleur en fonction du temps. (b) : flux en fonction de la température.

¹ Selon la norme EN ISO 11357-1 de 1997: Differential Scanning Calorimetry. Part 1: General principles

Le coefficient K rend compte des fuites thermiques et de la sensibilité des fluxmètres. Il dépend de la nature de l'échantillon analysé et du creuset utilisé pour le contenir. Les flux thermiques mesurés dépendent des diffusivités et résistances thermiques dans le couple creuset-échantillon. La fonction de calibrage $K(T)$ en énergie est non seulement dépendante de la température, mais également du type de matériau analysé. Pour cette raison, dans l'opération de calibrage il faut veiller à employer des étalons présentant des propriétés de transfert thermique proches de celles des matériaux étudiés. Ces dernières ne sont pas toujours connues précisément et doivent être estimées.

Dans ce but, 3 étalons métalliques ainsi que 2 étalons de nature organique ont été sélectionnés (Tableau 3-2) :

- Les 3 métaux qui possèdent des diffusivités thermiques assez élevées nous permettent de déterminer la variation de la sensibilité du calorimètre en fonction de la température. Elle est supposée linéaire dans le domaine de température exploré.
- Les 2 étalons organiques, qui possèdent des diffusivités thermiques plus faibles que les métaux mais plus proches de celles de nos matériaux, permettent d'ajuster les paramètres déterminés avec les métaux étalons.

Le protocole d'étalonnage est le même pour les deux types de creusets utilisés : les creusets en aluminium et les creusets en acier inoxydable sertis. Les Tableaux 3-2 et 3-3 permettent de fixer des ordres de grandeurs des diffusivités thermiques des matériaux étalons comparées à ceux des matériaux étudiés. Ces comparaisons sont effectuées à température ambiante, en raison du manque de données à plus hautes températures. Les deux MCP considérés diffusent moins bien la chaleur que les étalons métalliques, mais mieux que les étalons organiques (Tableau 3-3).

Matériau Étalon	λ [W/(mK)]	ρ [kg/m ³]	C_p [J/(kgK)]	α [m ² /s]
Indium	81,6	7310	233	4,791E-05
Étain	66,6	7290	228	4,007E-05
Gallium	40,6	5904	370	1,859E-05
Naphtalène	0,333	1162	1319	2,173E-07
Acide Benzoïque	0,2*	1321	1212	1,249E-07

MCP	λ [W/(mK)]	ρ [kg/m ³]	C_p [J/(kgK)]	α [m ² /s]
Chlorure de Magnésium hydraté	0,704	1570	1720	2,607E-07
Erythritol	0,733	1480	1383	3,581E-07

Tableaux 3-2 et 3-3 : Diffusivités thermiques des matériaux étalons utilisés et de deux MCP bien connus.

*La conductivité thermique de l'Acide Benzoïque est estimée en raison de l'absence de donnée.

➔ Étalonnage avec creusets en aluminium :

Référence			Mesures du DSC 131						
	Tfusion [°C]	Hfusion [J/g]	Vitesse [°C/min]	Tonset [°C]	S [μV.s]	m [mg]	ΔT [°C]	K [μV/mW]	Kmoy [μV/mW]
Étain	231,93	60,22	1	232,00	3,638E+04	215,7	0,07	2,801	2,8061
			2	232,05	3,641E+04	215,7	0,12	2,803	
			5	232,05	3,656E+04	215,7	0,12	2,815	
Indium	156,60	28,50	1	157,05	1,401E+04	164,3	0,45	2,992	2,9947
			2	156,94	1,396E+04	164,3	0,34	2,981	
			5	156,84	1,410E+04	164,3	0,25	3,011	
Acide Benzoïque	122,35	147,90	1	123,87	1,238E+04	29,2	1,52	2,867	2,8918
			2	122,27	1,250E+04	29,2	-0,08	2,894	
			5	122,12	1,258E+04	29,2	-0,23	2,914	
Naphtalène	80,23	148,11	1	81,26	1,098E+04	26,5	1,03	2,798	2,8358
			2	81,93	1,108E+04	26,5	1,70	2,824	
			5	81,06	1,133E+04	26,5	0,83	2,886	
Gallium	29,76	80,17	1	29,31	5,570E+04	204,2	-0,45	3,402	3,3409
			2	27,21	5,342E+04	204,2	-2,56	3,263	
			5	30,40	5,496E+04	204,2	0,64	3,357	

Tableau 3-4 : Mesures réalisées pour l'étalonnage du DSC 131 pour des creusets en aluminium

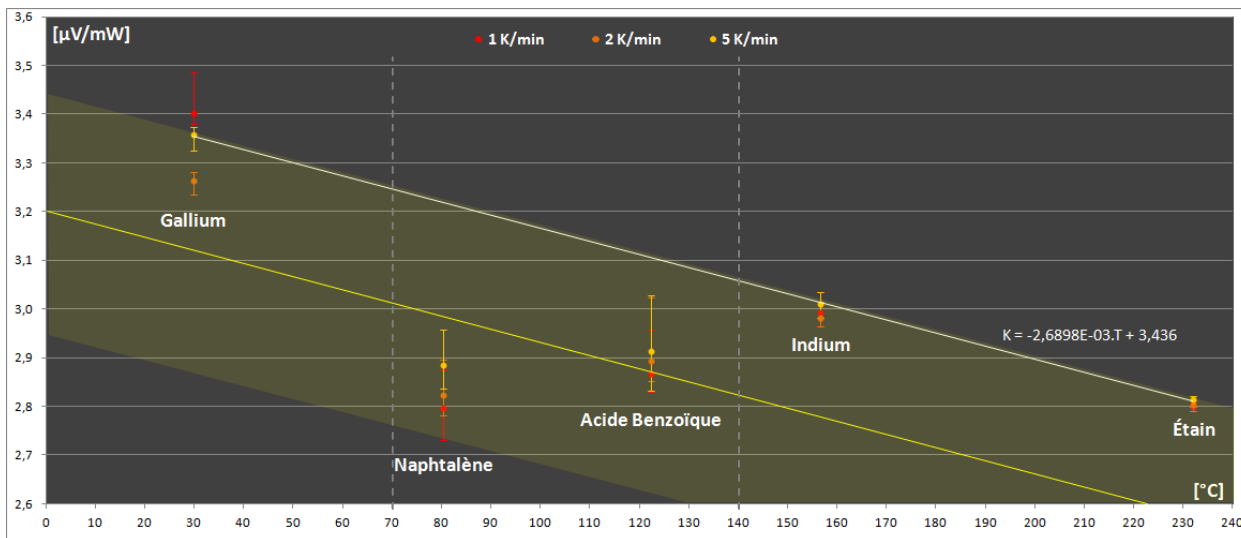


Figure 3-4 : Sensibilité du DSC 131 pour des creusets en aluminium, à des vitesses de 1, 2 et 5°C/min

Les mesures réalisées sur les 3 étalons métalliques (Tableau 3-4) permettent de représenter la diminution linéaire de la sensibilité du calorimètre avec l'élévation de la température (► *droite blanche*, Figure 3-4). Cette variation de sensibilité peut-être traduite par une relation affine :

$$K(T) = A_0 + A_1 \cdot T \quad (3.4)$$

Les incertitudes sont plus importantes pour les échantillons d'Acide Benzoïque ou de Naphtalène qui ont une densité plus faible et donc aussi une masse plus petite. Ces deux échantillons sont toutefois plus représentatifs des MCP que nous cherchons à caractériser, que les métaux. Pour cette raison, le coefficient A_0 a été diminué (►*droite jaune*), ce qui permet de couvrir une gamme de MCP aux diffusivités thermiques diverses (►*bandeau jaune*) avec un minimum d'erreur (de l'ordre de $\pm 8\%$).

→ Étalonnage avec creusets sertis en acier inoxydable :

Référence			Mesures du DSC 131						
	Tfusion [°C]	Hfusion [J/g]	Vitesse [°C/min]	Tonset [°C]	S [μV.s]	m [mg]	ΔT [°C]	K [μV/mW]	Kmoy [μV/mW]
Étain	231,93	60,22	1	232,46	5,320E+03	36,9	0,528	2,394	2,3977
			2	232,54	5,345E+03	36,9	0,612	2,405	
			5	232,82	5,319E+03	36,9	0,889	2,394	
Indium	156,60	28,50	1	157,40	7,311E+03	100,5	0,802	2,553	2,5235
			2	157,53	7,127E+03	100,5	0,928	2,488	
			5	157,80	7,246E+03	100,5	1,199	2,530	
Acide Benzoïque	122,35	147,90	1	120,88	4,850E+03	15,2	-1,466	2,157	2,1775
			2	120,95	4,916E+03	15,2	-1,4	2,187	
			5	121,12	4,920E+03	15,2	-1,23	2,188	
Naphtalène	80,23	148,11	1	79,21	6,144E+03	17,5	-1,023	2,370	2,3802
			2	78,98	6,122E+03	17,5	-1,254	2,362	
			5	81,09	6,242E+03	17,5	0,863	2,408	
Gallium	29,76	80,17	1	30,34	1,881E+04	87,7	0,582	2,675	2,6748
			2	30,51	1,858E+04	87,7	0,747	2,642	
			5	31,17	1,903E+04	87,7	1,41	2,707	

Tableau 3-5 : Mesures réalisées pour l'étalonnage du DSC 131 pour des creusets en acier inox

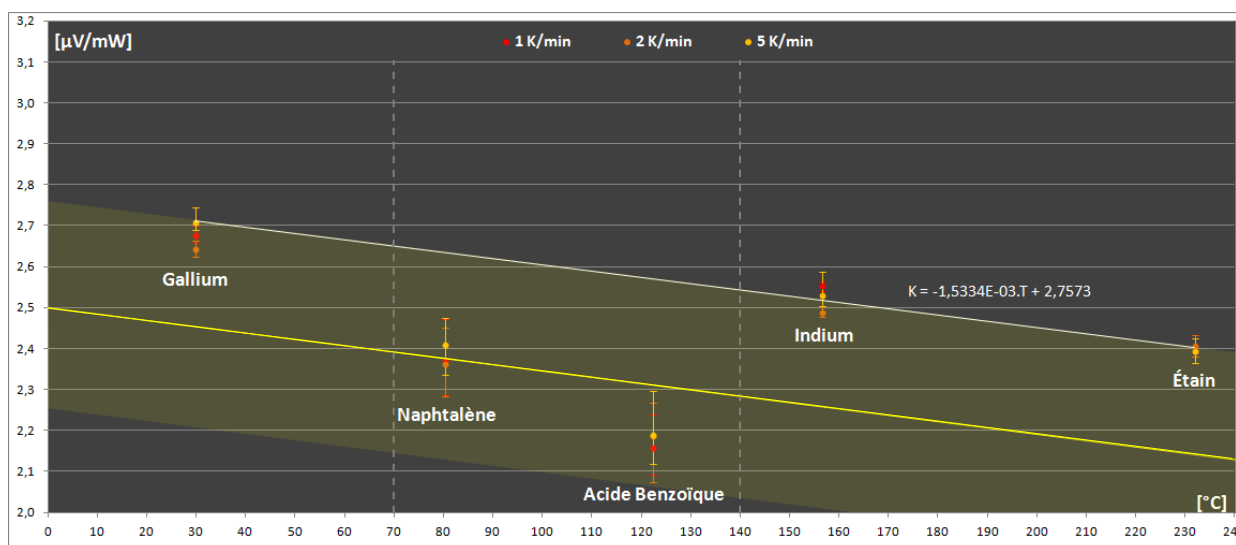


Figure 3-5 : Sensibilité du DSC 131 pour des creusets en acier inox, à des vitesses de 1, 2 et 5°C/min

Comme dans le cas des creusets en aluminium, les essais réalisés sur les 3 matériaux métalliques (Tableau 3-5) ont permis de définir la variation de la sensibilité du calorimètre en fonction de la température, qui correspond au coefficient A_1 . Le coefficient A_0 a été ajusté pour couvrir une plus large gamme de diffusivités thermiques des MCP avec une erreur de $\pm 10\%$ (► droite jaune, Figure 3-5).

Les coefficients d'étalonnage du DSC 131 sont alors les suivants :

	Étalonnage en Température cf. (3.1)			Étalonnage en Énergie cf. (3.4)		1 cm
	B_0	B_1	B_2	A_0	A_1	
Aluminium 120 μL	1,2799E-02	2,0557E-03	-7,2159E-03	3,2E00	-2,6898E-03	
Acier 30 μL	-6,2033E-01	1,9600E-03	1,9600E-01	2,5E00	-1,5334E-03	

Tableau 3-6 : Coefficients d'étalonnage du DCS 131 selon le type de creuset utilisé

Au cours de la série d'études réalisées, des opérations de maintenance ont été effectuées dans la cellule de mesure de l'appareil, contenant le four du calorimètre et le plateau en chromel-constantan qui supporte les échantillons. Un nouvel étalonnage a donc été réalisé, en suivant la même procédure que précédemment. Les nouveaux jeux de coefficients, sont donnés par le Tableau 3-7 :



	Étalonnage en Température			Étalonnage en Énergie		
	B ₀	B ₁	B ₂	A ₀	A ₁	
Aluminium 120 μ L	5,7832E-03	5,6404E-03	1,1570E-02	2,9E00	-2,6096E-03	
Acier 30 μ L	-1,1143E-00	-1,1532E-02	6,3490E-02	2,4E00	-1,7467E-03	

Tableau 3-7 : Nouveaux coefficients d'étalonnage du DCS 131 selon le type de creuset utilisé

III.2. Matériaux testés

L'analyse thermique par DSC a pour but premier de mesurer avec précision l'enthalpie et la température du changement de phase des MCP sélectionnés. Une séquence de cycles rapides est ensuite réalisée afin de vérifier la réversibilité des transformations et la reproductibilité des phénomènes cinétiques observés.

La séquence des cycles thermiques, schématisée par la Figure 3-6, est effectuée sur des échantillons de grande pureté (Alfa Aesar, Carlo Erba, Fisher Scientific, Sigma Aldrich, etc.) ou sur les produits de qualité industrielle (Univar, Molekula, Chimie Import Développement, etc.).

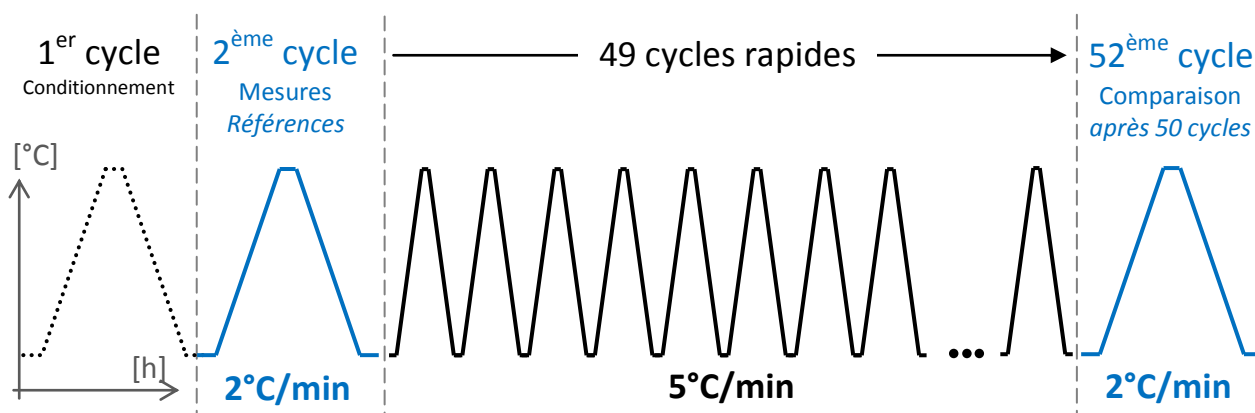


Figure 3-6 : Cycles thermiques appliqués à un échantillon de MCP lors de son analyse par DSC

- Le MCP pulvérulent est disposé dans un creuset et pesé précisément à $\pm 0,05$ mg. Un 1^{er} cycle thermique à 5°C/min est réalisé afin de fondre le matériau et réaliser ainsi un bon contact thermique reproductible de celui-ci avec les parois du creuset.
-

- Au cours du 2^{ème} cycle qui fait office de référence, l'enthalpie et la température de changement de phase sont mesurées avec précision lors du chauffage, à 2°C/min. Cette vitesse est celle pour laquelle l'étalonnage de l'appareil permet d'obtenir la plus grande précision des mesures de chaleur latente (± 2 à $\pm 10\%$ selon la diffusivité thermique du MCP, cf. § III.1).
- L'échantillon subit ensuite une série de cycles thermiques successifs, réalisés à une vitesse plus rapide (5°C/min) pour réduire la durée totale de l'expérimentation. Si le MCP est sujet à une lente décomposition au cours de ses transformations successives, une baisse de l'enthalpie de transformation et un décalage en température peuvent être observés.
- Enfin, un nouveau cycle est réalisé à 2°C/min, et les résultats sont comparés à ceux du 2^{ème} cycle-référence. Pour la plupart des MCP, cette comparaison est effectuée au cours du 50^{ème} cycle après le cycle-référence, c'est-à-dire après 49 cycles rapides. Cependant, certains matériaux au comportement particulier ont conduit à quelques variantes dans cette procédure d'analyse.

Cette première étape de l'étude des MCP permet non seulement de comparer les nouveaux résultats avec les données de la littérature, mais surtout de s'assurer de la stabilité thermique des matériaux sélectionnés et de la réversibilité des changements de phase. Ce critère est très important pour l'application de stockage thermique envisagée.

Si la transformation de phase du MCP étudié ne présente pas de modification significative au cours de la séquence de cyclage, comme une diminution de la chaleur latente (de plus de 5%) ou un décalage de la température de transformation lors du chauffage, on considère que le matériau présente un comportement correct et peut être envisagé comme matériau de stockage de l'énergie thermique.

Dans ce cas, les mêmes tests sont effectués sur des matériaux de pureté industrielle, susceptibles d'être employés dans l'application future, afin de s'assurer que les impuretés présentes ne modifient pas les données de chaleur latente et de température de la transformation de phase.

Dans les paragraphes qui suivent, les résultats pour chaque composé sont exposés de manière la plus homogène possible : une brève fiche d'identité du produit, les données thermodynamiques de la littérature, les conditions des essais, un condensé des résultats sous forme de tableau et des graphes au format uniforme, des commentaires spécifiques et une conclusion.

Au cours des cycles, l'enthalpie de transformation ainsi que les températures repérées peuvent évoluer. Pour rendre compte de ces évolutions, les figures présentées peuvent comporter plusieurs cycles thermiques superposés. Des flèches indiquent l'éventuelle dégradation du matériau. Le thermogramme du 52^{ème} cycle est reporté sur celui obtenu lors du 2^{ème} cycle, pour faciliter les comparaisons.

III.2.1. Tromethamine

La tromethamine, appelée également tris(hydroxyméthyl)aminométhane ou 2-amino-2-(hydroxyméthyl)propane-1,3-diol, de formule brute $C_4H_{11}NO_3$, est légèrement soluble dans l'eau et faiblement toxique. Elle est utilisée comme tampon, adjuvant ou émulsifiant dans de nombreuses préparations pharmaceutiques.

Ce matériau est le seul parmi ceux retenus qui présente une transition solide-solide suffisamment énergétique dans la gamme de température choisie. La variation de volume lors d'une transition solide-solide est généralement plus faible que lors d'une fusion, ce qui constitue un avantage pour le conditionnement.

Dans la littérature des matériaux pour le stockage de l'énergie, la tromethamine est assez peu référencée. SHARMA *et al.* [1] lui associent une enthalpie de transition solide-solide de 285 J/g, pour une température de 131°C. La fusion se produit à 171°C et absorbe 25 J/g.

Deux séquences de 50 cycles thermiques sont effectuées pour l'analyse de ce MCP ; la première sans atteindre le point de fusion du matériau (Figure 3-7), la seconde en effectuant des fusions à chaque nouveau cycle (Figure 3-8).

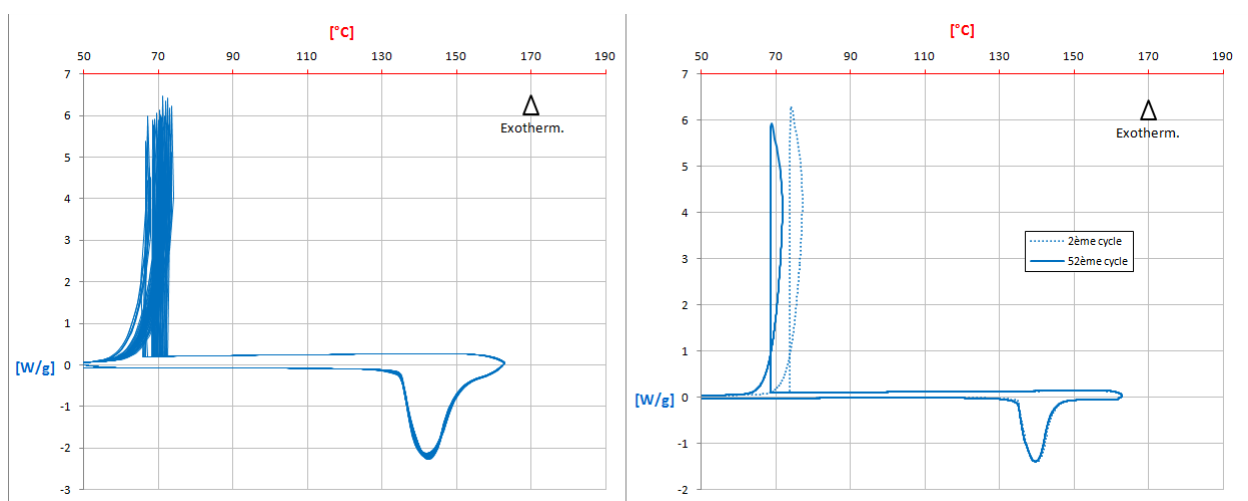


Figure 3-7 : 49 cycles à 5°C/min + 52^{ème} cycle à 2°C/min pour 46,6 mg de Tromethamine (sans fusion du MCP)

Les résultats obtenus lors de ce premier test de cyclage (Tableau 3-8) sont en accord avec les analyses calorimétriques menées par HAILLOT *et al.* qui mettent en avant la forte surfusion de ce matériau [2].

Littérature : $T_{SS} = 131^{\circ}C$ $\Delta H_{SS} = 285 \text{ J/g}$ [1, 2]			
Échantillon DSC :	Pureté > 99,8% (Fisher Sc.)	46,6 mg	Creuset acier inox. serti
2 ^{ème} cycle :	$T_{SS} = 134,7^{\circ}C$ $\Delta H_{SS} = 300 \text{ J/g}$	$T_C = 76,9^{\circ}C$	$\Delta T = 57,8^{\circ}C$
49 cycles rapides : diminution des enthalpies et températures de transition solide-solide			
52 ^{ème} cycle :	$T_{SS} = 134,7^{\circ}C$ $\Delta H_{SS} = 290 \text{ J/g}$	$T_C = 68,6^{\circ}C$	$\Delta T = 66,1^{\circ}C$
après 50 cycles : diminution de la capacité de stockage de 3,3%			

Tableau 3-8 : Comparaison des résultats de la DSC pour la Tromethamine, après 50 cycles

Le test de cyclage est ensuite effectué jusqu'à la fusion complète du MCP. Au cours des cycles, l'enthalpie de transformation solide-solide diminue, aussi bien au refroidissement qu'au chauffage.

Au fur et à mesure que cette enthalpie diminue, les températures associées aux transformations diminuent aussi, bien qu'aucune perte de masse n'ait pu être mise en évidence par une pesée du creuset en fin de cycle.

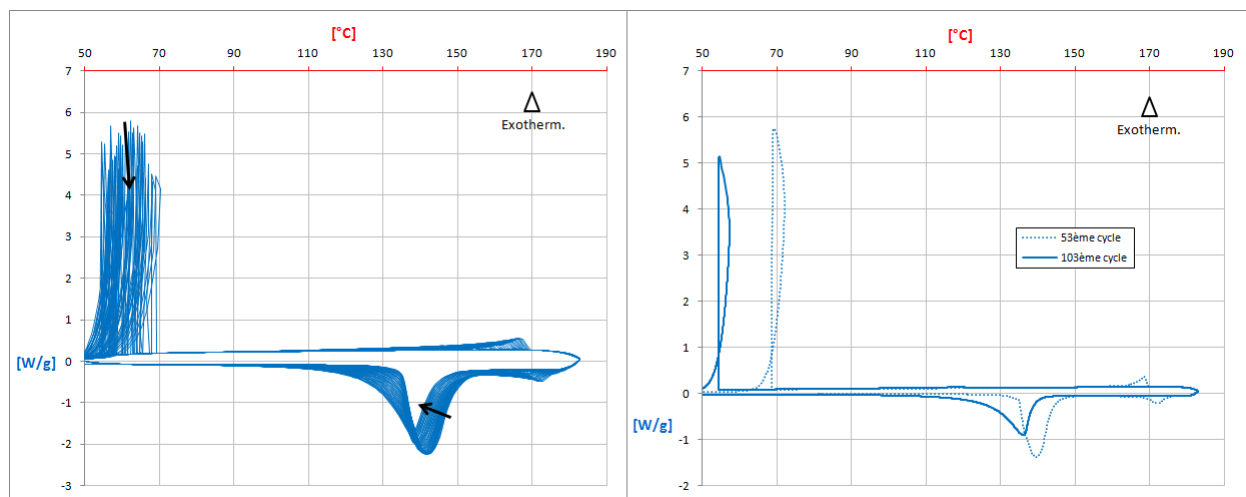


Figure 3-8 : 49 cycles à 5°C/min + 103^{ème} cycle à 2°C/min pour 46,6 mg de Tromethamine (avec fusion du MCP)

La fusion et la cristallisation du matériau ne sont plus visibles sur le thermogramme du 103^{ème} cycle. De plus, un décalage de la transition solide-solide est observé. Elle se produit désormais à 126,6°C et n'absorbe plus que 270 J/g, soit une diminution de 10% de l'enthalpie de transformation après 50 cycles. La transformation solide-solide de la tromethamine est donc reproductible, à condition de ne pas atteindre le point de fusion du matériau qui s'accompagne d'une dégradation du MCP.

La tromethamine, bien qu'utilisée par certains groupes pharmaceutiques et cosmétiques, reste un produit chimique difficilement accessible à grandes échelles. Il n'a pas été possible d'obtenir un échantillon industriel de ce matériau, dont le prix est très élevé (cf. Annexe B).

III.2.2. Acide Sébacique

L'acide sébacique, aussi appelé acide décanedioïque ou 1,8-octanedicarboxylic, de formule brute $C_{10}H_{18}O_4$, est un acide dicarboxylique qui peut être obtenu par la décomposition de l'acide ricinoléique, lui-même issu de l'huile de ricin. Non toxique, il est conditionné sous forme de poudre blanche inodore. Ce matériau pourtant peu dangereux et non-inflammable peut, classiquement, former avec l'air un mélange explosif quand il est sous forme finement pulvérulente.

Dans le milieu industriel, cet acide est utilisé dans la fabrication de plastifiants, lubrifiants, peintures, bougies, fluides hydrauliques ou agents anticorrosion, mais également dans des produits cosmétiques, antiseptiques ou aromatiques.

Dans la littérature, les données concernant la chaleur latente de ce MCP sont dispersées : WASCHULL *et al.* [3] lui attribuent une enthalpie de 228 J/g, confirmée par les mesures récentes de HAILLOT (230 J/g) [2] qui confirment également la bonne stabilité thermique de ce MCP, sur au moins 5 cycles et 50°C au-dessus de son point de fusion. En revanche, ZHANG *et al.* [4] proposent pour ce même matériau une chaleur latente de 201 J/g. La température de fusion est toujours comprise entre 130 et 134°C [2, 3, 4].

Littérature : $T_F = 130\text{-}134^\circ\text{C}$ $\Delta H_F = 228 \text{ J/g}$ [2, 3]			
Échantillon DSC : Pureté > 99,2% (Alfa Aesar)		5,8 mg Creuset acier inox. serti	
2 ^{ème} cycle :	$T_F = 132,3^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 243 \text{ J/g}$	$T_C = 126,6^\circ\text{C}$ $\Delta T = 5,7^\circ\text{C}$
49 cycles rapides : bonne reproductibilité des changements de phase			
52 ^{ème} cycle :	$T_F = 131,1^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 235 \text{ J/g}$	$T_C = 125,3^\circ\text{C}$ $\Delta T = 5,8^\circ\text{C}$
après 50 cycles : diminution de la capacité de stockage de 3,3%			

Tableau 3-9 : Comparaison des résultats de la DSC pour l'Acide Sébacique, après 50 cycles

Lors du chauffage du second cycle (Figure 3-9), on observe un pic endothermique représentant une énergie de 243 J/g, qui commence à 132,3°C. La cristallisation se produit à 126,6°C, donc avec une faible surfusion. Les résultats du test de cyclage sont convaincants (Figure 3-10) : après 50 cycles, les températures et les enthalpies de transformation sont identiques aux incertitudes de mesure près (Tableau 3-9).

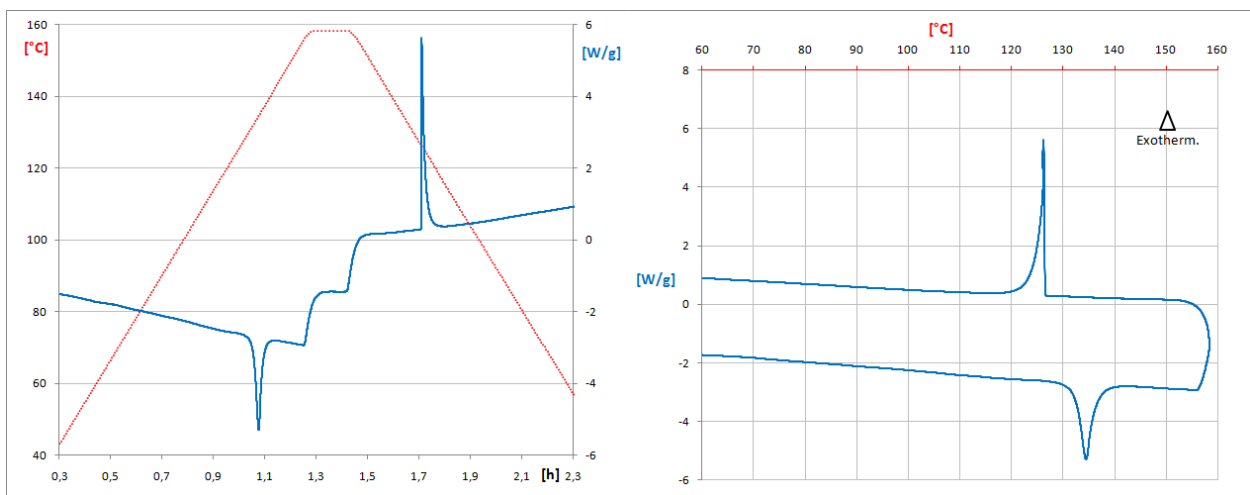


Figure 3-9 : 2^{ème} cycle à 2°C/min pour un échantillon de 5,8 mg d'Acide Sébacique

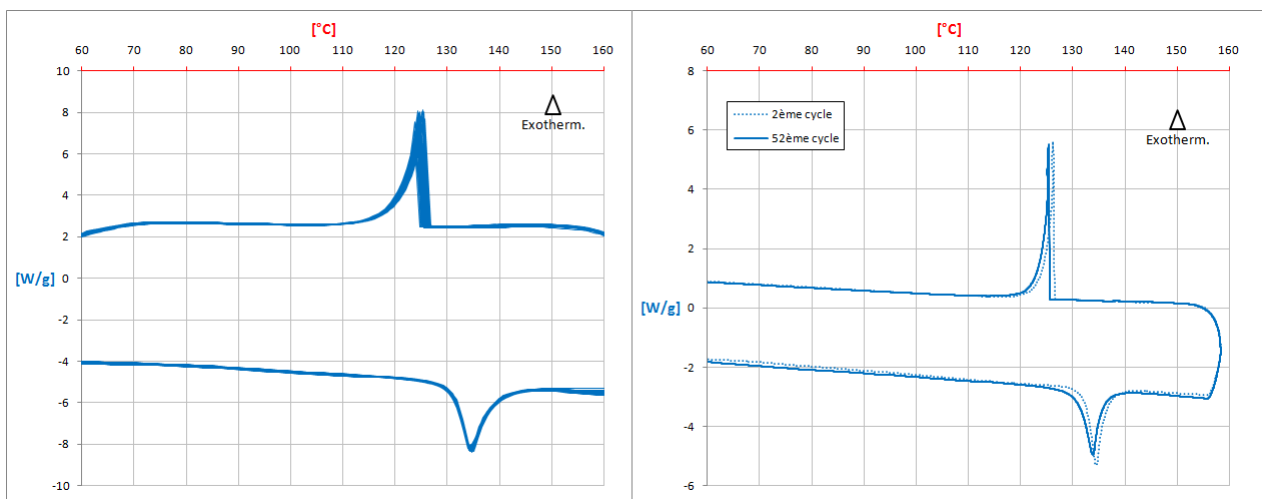


Figure 3-10 : 49 cycles à 5°C/min + 52^{ème} cycle à 2°C/min pour 5,8 mg d'Acide Sébacique

Ce MCP semble donc satisfaire les critères de stockage de l'énergie thermique. Sa masse volumique à l'état liquide a été calculée à l'aide des tables proposées par YAWS [5]. Elle serait de 1031 kg/m³ à 135°C, ce qui laisse présager qu'un mètre cube d'acide sébacique liquide contiendrait jusqu'à 65 kWh d'énergie sous forme de chaleur latente.

III.2.3. Acide Succinique anhydride

L'anhydride succinique, ou dihydro-2,5-furandione est un composé organique de formule $C_4H_4O_3$. C'est l'anhydride de l'acide succinique, qui est présent dans tous les organismes vivants. Il doit son nom au succin (ou ambre jaune) dans lequel il a été premièrement identifié. Cet acide, qui peut être obtenu par fermentation du sucre ou par hydrogénation catalytique de l'acide maléique, est principalement utilisé dans la fabrication de matériaux polymères, de produits pharmaceutiques et cosmétiques, de teintures, d'agents tensio-actifs, de matériaux ignifuges organiques, d'arômes et de parfums, etc. Il est utilisé également comme additif alimentaire en tant que régulateur d'acidité (E363).

La forme anhydride est obtenue en chauffant l'acide succinique vers 235°C, mais peut réagir avec l'eau afin de retrouver sa forme hydratée.

SHARMA *et al.* [1] indiquent que ce MCP possède une chaleur latente de fusion estimée à 204 J/g pour une température de 119°C, valeurs confirmées par WASCHULL *et al.* [3].

La masse volumique du solide est annoncée par SHARMA à 1104 kg/m³. Selon diverses fiches de données de sécurité disponibles en ligne, la densité varie entre 1234 et 1560 kg/m³ (à 20°C). Nous avons retenu cette dernière valeur, qui est la plus probable si on considère les données contenues dans les tables de YAWS [5] qui indiquent une masse volumique à l'état liquide de 1537 kg/m³ (pour 130°C).

Littérature : $T_F = 116-119^\circ\text{C}$ $\Delta H_F = 204 \text{ J/g}$ [1, 3]			
Échantillon DSC : Pureté > 99,9% (Alfa Aesar)	15,6 mg	Creuset acier inox. serti	
2^{ème} cycle : $T_F = 118,3^\circ\text{C}$ $\Delta H_F = 206 \text{ J/g}$ $T_C = 50,8^\circ\text{C}$ $\Delta T = 67,5^\circ\text{C}$			
49 cycles rapides : bonne reproductibilité des changements de phase, diminution de la surfusion			
52^{ème} cycle : $T_F = 116,7^\circ\text{C}$ $\Delta H_F = 196 \text{ J/g}$ $T_C = 78,8^\circ\text{C}$ $\Delta T = 37,9^\circ\text{C}$			
après 50 cycles : diminution de la capacité de stockage de 4,9%			

Tableau 3-10 : Comparaison des résultats de la DSC pour l'Acide Succinique Anhydride, après 50 cycles (Alfa A.)

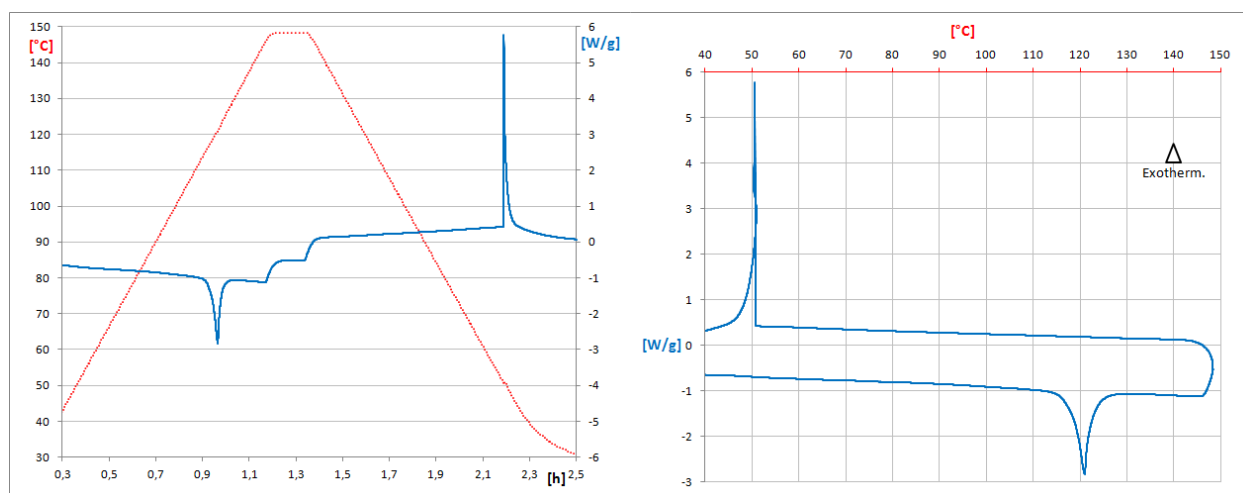


Figure 3-11 : 2^{ème} cycle à 2°C/min pour un échantillon de 15,6 mg d'Acide Succinique Anhydride

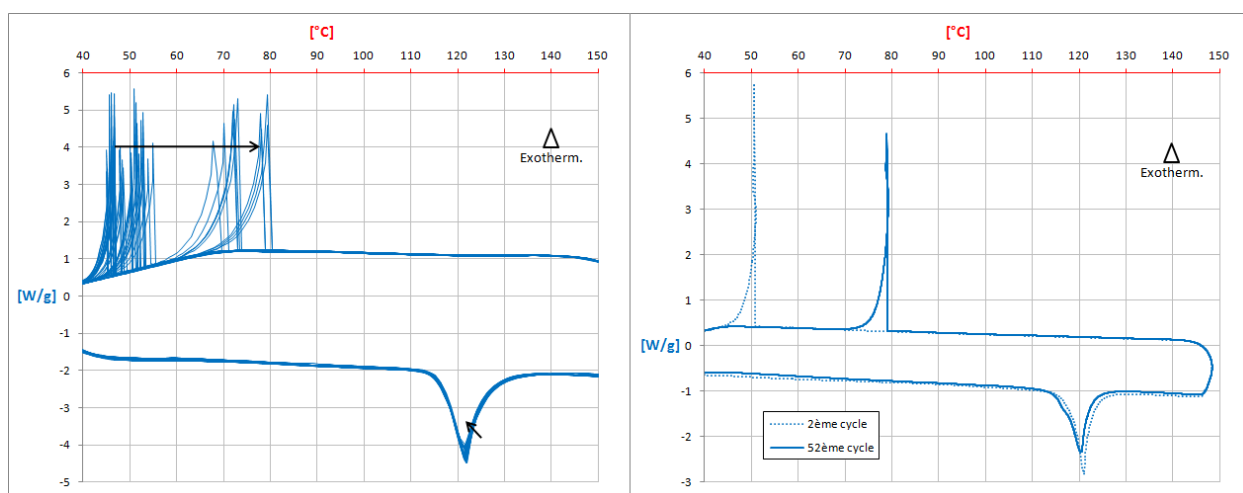


Figure 3-12 : 49 cycles à 5°C/min + 52ème Cycle à 2°C/min pour 15,6 mg d'Acide Succinique Anhydride

Au cours des cycles rapides, la fusion est reproduite avec une grande fidélité. En revanche, la cristallisation se produit à des températures d'abord comprises entre 45 et 55°C, puis se décale progressivement vers 80°C, diminuant ainsi le degré de surfusion. La comparaison des 2^{ème} et 52^{ème} cycles est réalisée dans le Tableau 3-10.

En raison du bon comportement de ce MCP lors des cycles successifs, un échantillon d'une pureté plus faible (>99,4% Univar) a subi le test de cyclage (Figure 3-13). Bien que l'énergie stockée soit un peu plus faible que pour le produit de grande pureté, le MCP montre une bonne réversibilité du changement d'état (Tableau 3-11).

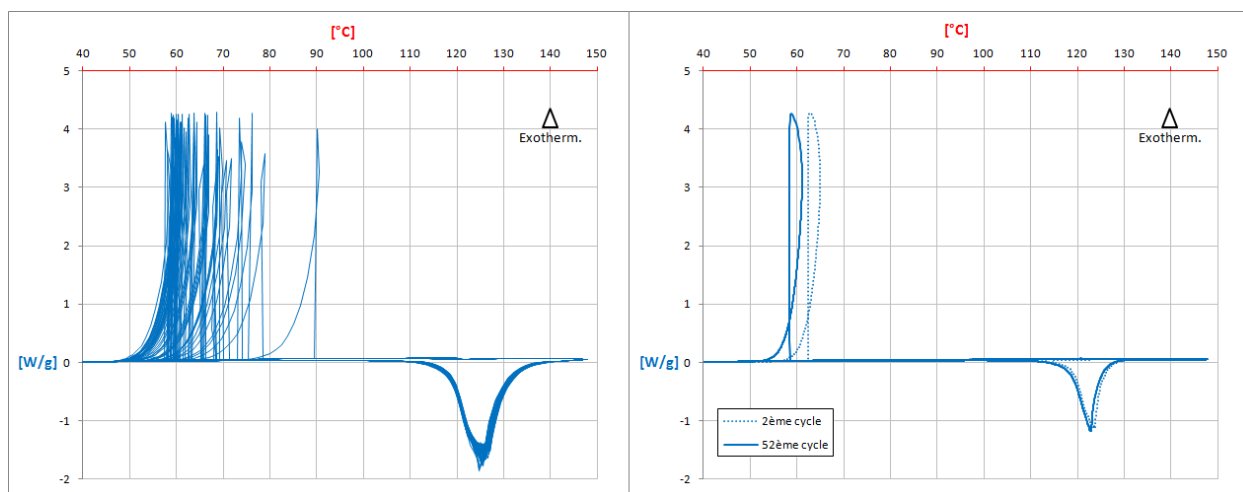


Figure 3-13 : 49 cycles à 5°C/min + 52ème Cycle à 2°C/min pour 25,4 mg d'Acide Succinique (Univar)

Note : Cet essai a été réalisé avec les coefficients d'étalonnage présentés par le Tableau 3-7 de la page 68.

Littérature : T _F = 116-119°C ΔH _F = 204 J/g [1, 3]			
Échantillon DSC : Pureté > 99,4% (Univar)	25,4 mg	Creuset acier inox. serti	
2 ^{ème} cycle : T _F = 121,3°C ΔH _F = 189 J/g T _C = 63,1 °C	ΔT = 58,2°C		
49 cycles rapides : bonne reproductibilité des changements de phase			
52 ^{ème} cycle : T _F = 119,5°C ΔH _F = 182 J/g T _C = 58,8°C	ΔT = 60,7°C		
après 50 cycles : diminution de la capacité de stockage de 3,7%			

Tableau 3-11 : Comparaison des résultats de la DSC pour l'Acide Succinique Anhydride, après 50 cycles (Univar)

Lors des deux cycles réalisés à 2°C/min pour cet échantillon industriel, on observe une cristallisation à 61±2°C, soit une surfusion de près de 60°C. Comme il a été détaillé dans le § II.1.5, l'effet de volume pourrait amoindrir cette surfusion.

III.2.4. Acide Oxalique dihydrate

L'acide oxalique ou éthanedioïque est de par sa structure HOOC-COOH, le plus simple des acides dicarboxyliques. Incolore et inodore, on le trouve à l'état naturel sous formes d'oxalates de potassium ou de calcium, notamment dans les racines et rhizomes de plantes comme l'oseille, la rhubarbe ou la betterave. Il peut être synthétisé industriellement selon divers procédés, ce qui en fait un matériau bon marché. Il est souvent utilisé comme agent réducteur pour la photographie, le blanchiment, le polissage ou l'élimination de la rouille. Il peut également être utilisé comme détartrant, agent de purification dans l'industrie pharmaceutique ou pour le traitement des eaux usées, ou encore comme agent de précipitation dans le traitement des métaux de terres rares. On le retrouve également sous une forme hydratée stable, de formule C₂H₂O₄.2H₂O. Son enthalpie de fusion est alors d'environ 370 J/g à 100°C [3], et certaines fiches de sécurité mentionnent qu'une sublimation peut se produire entre 150 et 160°C.

Littérature :	T _F = 100°C	ΔH _F = 370 J/g	[3]
Échantillon DSC :	Pureté > 97,5% (Alfa Aesar)	9,8 mg	Creuset acier inox. serti
2 ^{ème} cycle :	T _F = 98,0°C	ΔH _F = 374 J/g	T _C = 87,4 °C ΔT = 60,7°C
49 cycles rapides :	décomposition du MCP au cours des cycles : diminution de T _F et ΔH _F		
52 ^{ème} cycle :	-		
après 50 cycles :	diminution de la capacité de stockage de 100%		

Tableau 3-12 : Comparaison des résultats de la DSC pour l'Acide Oxalique Dihydrate, après 50 cycles

S'il est fréquent d'observer des différences entre le 1^{er} cycle de conditionnement et le 2^{ème} cycle référence, cet effet est particulièrement marqué pour l'acide oxalique dihydrate (Figure 3-14). Lors du 1^{er} cycle, le MCP est encore sous forme de poudre dans le creuset et sa fusion débute alors à une température de 100,3°C, absorbant 400 J/g. Au cours du 2^{ème} cycle, on observe une diminution de la température et de l'enthalpie de fusion mesurées respectivement à 98°C et 374 J/g.

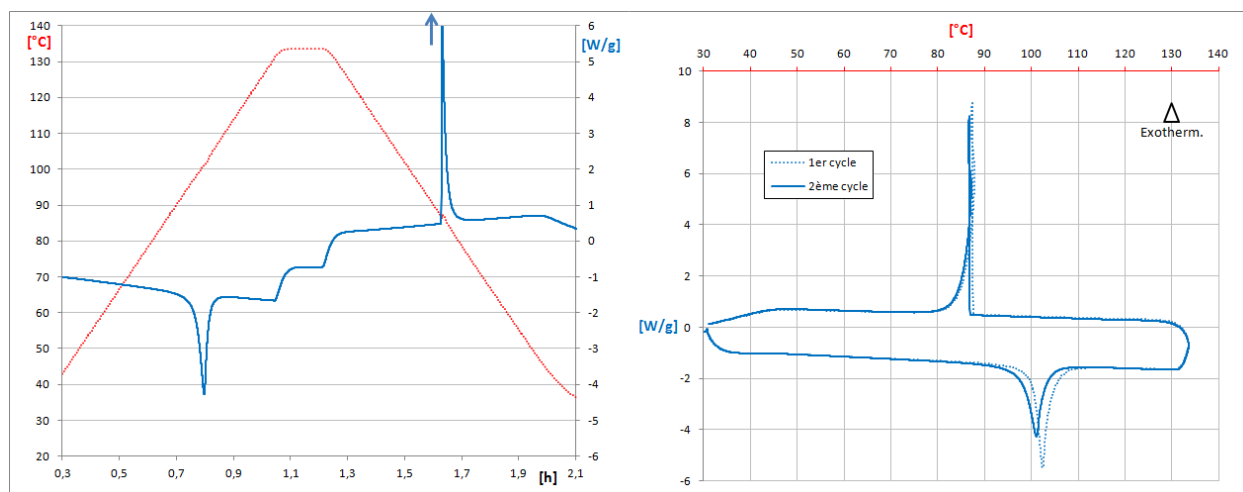


Figure 3-14 : 2^{ème} Cycle à 2°C/min pour un échantillon de 9,8 mg d'Acide Oxalique Dihydrate

On observe lors du test de cyclage une constante diminution de la chaleur latente de fusion (Figure 3-15). Lors du 52^{ème} cycle, aucun changement de phase n'est détecté.

Ce comportement pourrait être expliqué par un défaut d'étanchéité du creuset, qui serait accompagné d'une perte progressive d'eau. La pesée du creuset après cyclage confirme qu'il n'y a pas eu de perte de masse, ce qui infirme cette hypothèse. Une seconde hypothèse vraisemblable est que l'hydrate fond de manière non congruente péritectique, ce qui explique que la transformation de phase soit difficilement réversible.

Une analyse d'un échantillon Univar de pureté >99,6% a confirmé cette même observation (Figure 3-16).

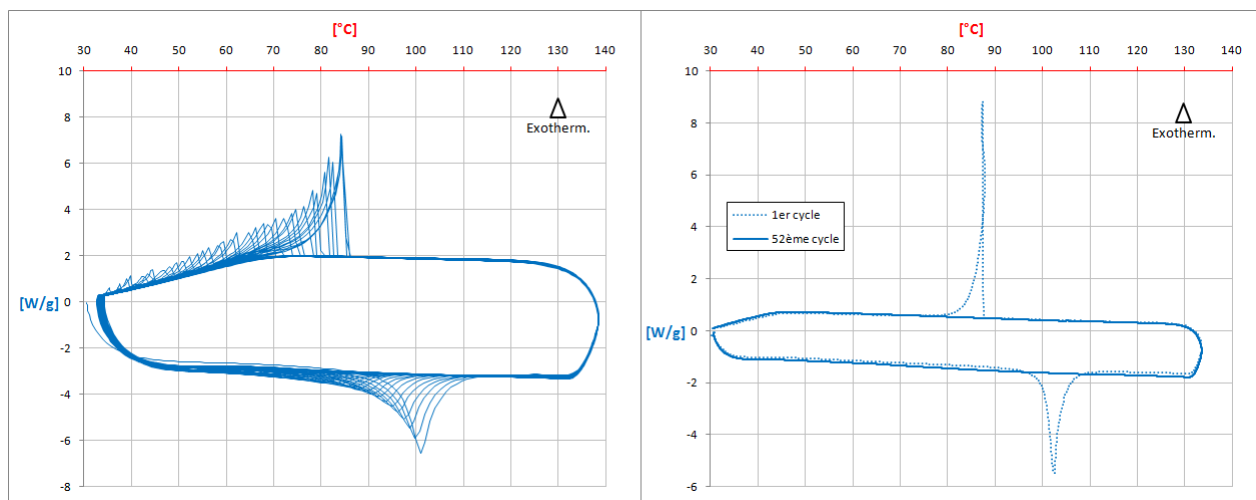


Figure 3-15 : 49 cycles à 5°C/min + 52^{ème} cycle à 2°C/min pour 9,8 mg d'Acide Oxalique Dihydrate (Alfa Aesar)

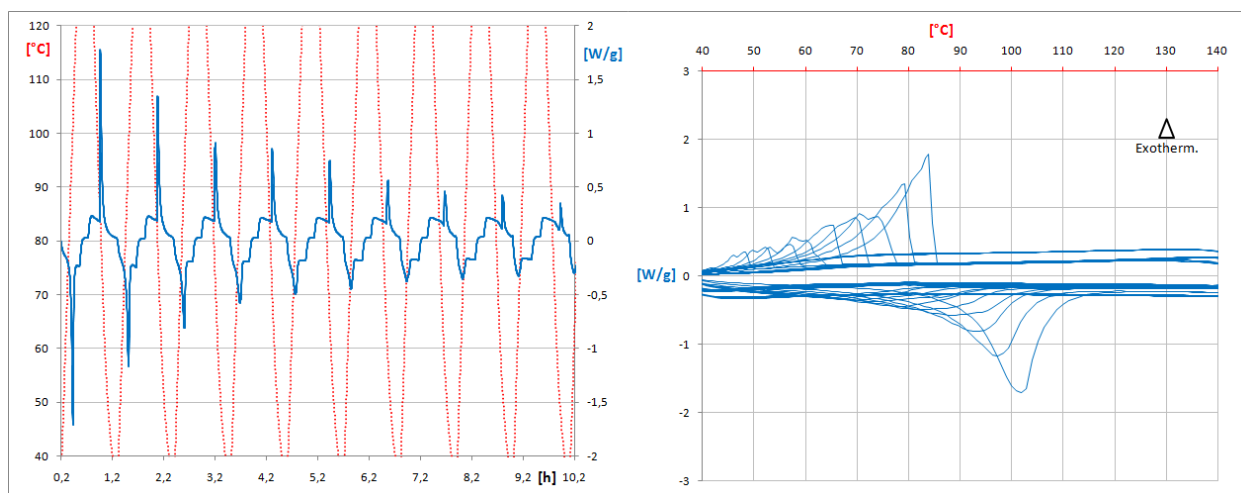


Figure 3-16 : 49 cycles à 5°C/min pour un échantillon de 30,7 mg d'Acide Oxalique Dihydrate (Univar)

Ce comportement s'explique à travers le mécanisme de fusion non congruente péritectique : lors de la fusion de l'acide oxalique dihydraté, il se forme une solution saturée en équilibre avec l'acide oxalique, $C_2H_2O_4$. La densité de l'acide oxalique est plus importante que le liquide qui s'appauvrit en sel, créant une franche séparation des deux phases. Les cycles rapides ne font qu'accentuer ce phénomène et peu à peu les cristaux d'acide oxalique dihydraté disparaissent au profit de l'acide oxalique.

À la cristallisation, la réaction (saumure + acide oxalique → acide oxalique dihydraté) nécessite la diffusion de l'eau dans le cristal, phénomène relativement lent. Ainsi, la diminution de la capacité de stockage thermique observée au cours des cycles rapides est due à une compétition entre la vitesse de cyclage et la cinétique de diffusion du liquide. Le maintien prolongé du matériau en-dessous de la température de cristallisation favorise la complétude de la réaction. Si ce maintien est suffisamment long, le dihydrate est complètement restitué et la fusion qui suit présente la même enthalpie que sur le composé brut d'élaboration.

Ce MCP relativement peu coûteux, qui présente une très bonne densité énergétique de stockage, ne semble toutefois pas adapté pour le stockage thermique d'une centrale héliothermodynamique, à moins de pouvoir résoudre le problème de sa péritectie au refroidissement. CHABANON propose deux solutions à ce problème récurrent avec les sels hydratés : la première, dite « statique », consiste à utiliser un mélange « gélifiant » à base d'argile qui permet aux particules d'hydrate inférieur de rester dispersées dans la solution saturée ; la seconde, « dynamique » consiste à brasser de façon continue le MCP dans un accumulateur tournant, afin de supprimer l'effet de la décantation dans le milieu de stockage [6]. Ces solutions, délicates à mettre en œuvre à une échelle industrielle sans surcoût rédhibitoire, n'ont pas été retenues par l'équipe de recherche.

Il faut toutefois noter que ce phénomène de fusion non congruente est très certainement dépendant de la variable pression. Il n'a pas été possible de mettre le creuset sous pression avant de le fermer hermétiquement pour étudier le changement de phase, mais il est probable que le comportement observé serait différent pour des niveaux de pression plus élevés.

III.2.5. Pyrocatechol

Le pyrocatechol, catechol ou 1,2-benzenediol, est un composé organique de formule $C_6H_6O_2$. C'est un isomère du benzènediol, possédant deux fonctions hydroxyles OH, qui a été isolé la première fois par distillation de la sève d'acacia à cachou. Il est présent en petites quantités dans des fruits et légumes, mais peut être synthétisé industriellement par hydroxylation du phénol à l'aide de peroxyde d'hydrogène. Il possède une odeur phénolique et des cristaux blancs qui peuvent jaunir lorsqu'ils sont exposés à l'air et à la lumière. Le pyrocatechol est utilisé dans de nombreuses synthèses organiques ou pour la production de pesticides, de parfums, de produits pharmaceutiques comme les hormones et neurotransmetteurs synthétiques, ou encore comme révélateur photographique.

Littérature :	$T_F = 104-105^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 206 \text{ J/g}$	[1, 3]
Échantillon DSC :	Pureté > 99,3% (Sigma Aldrich)	53,8 mg	Creuset <u>aluminium</u>
2 ^{ème} cycle :	$T_F = 103,7^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 216 \text{ J/g}$	$T_C = 55,8^\circ\text{C}$ $\Delta T = 47,9^\circ\text{C}$
49 cycles rapides :	diminution de T_F et ΔH_F au cours des cycles successifs		
52 ^{ème} cycle :	$T_F = 99,9^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 85 \text{ J/g}$	$T_C = 42,1^\circ\text{C}$ $\Delta T = 57,8^\circ\text{C}$
après 50 cycles :	diminution de la capacité de stockage de 60%		

Tableau 3-13 : Comparaison des résultats de la DSC pour le pyrocatechol, après 50 cycles (creuset aluminium)

Le cycle *référence* (Figure 3-17) permet de retrouver des valeurs d'enthalpie et température proches de celles de la littérature (Tableau 3-13). Lors du test de cyclage on observe une rapide diminution des enthalpies et températures de fusion (Figure 3-18).

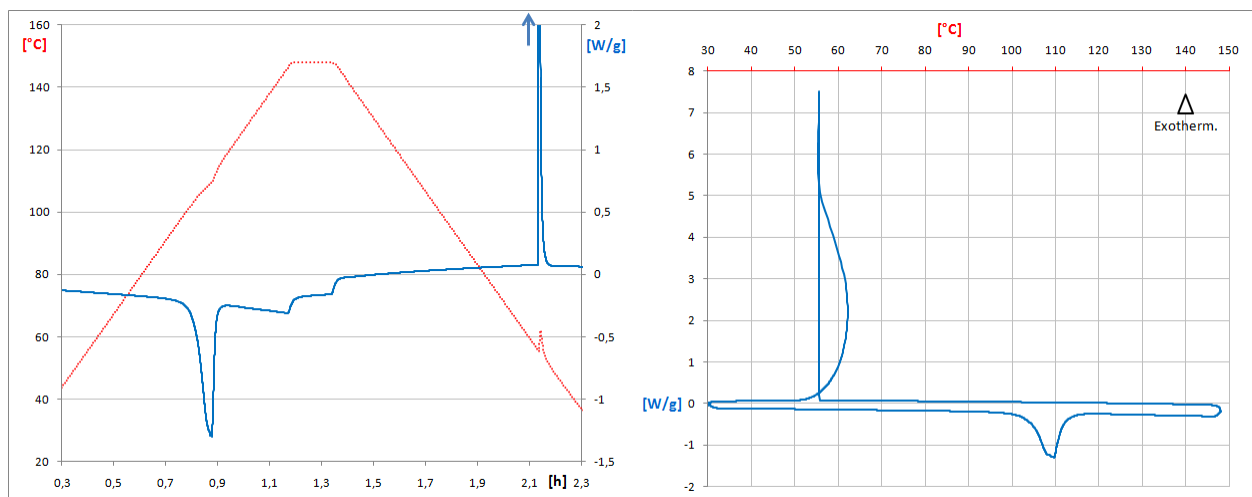


Figure 3-17 : 2^{ème} cycle à 2°C/min pour un échantillon de 53,8 mg de Pyrocatechol

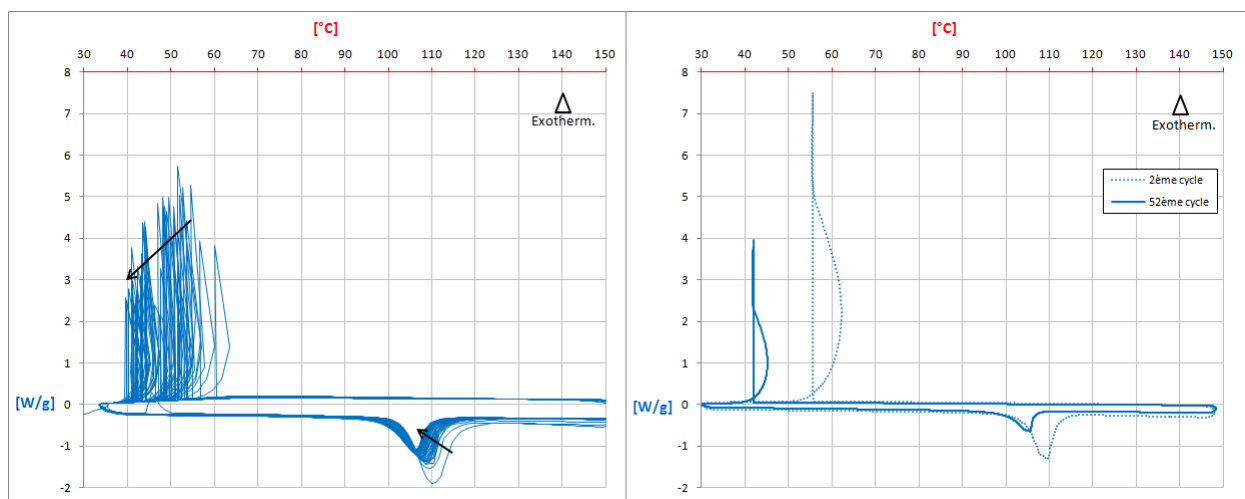


Figure 3-18 : 49 cycles à 5°C/min + 52^{ème} cycle à 2°C/min pour 53,8 mg de Pyrocatechol (creuset aluminium)

Les fiches de sécurité de ce MCP précisent qu'il possède un point éclair mesuré à 127°C en coupelle fermée, et 137°C en coupelle ouverte. Cela signifie qu'il émet suffisamment de vapeurs pour former, avec l'air ambiant, un mélange gazeux qui peut s'enflammer sous l'effet d'une source d'énergie calorifique. Ce MCP est donc très volatile lorsqu'il est chauffé au-delà de son point de fusion et les creusets en aluminium non hermétiques ne peuvent le contenir correctement. Une nouvelle pesée du creuset confirme une perte de près de 55% en masse.

En utilisant un creuset en acier inoxydable serti et en évitant toute surchauffe un meilleur comportement du matériau est observé (Figure 3-19 et Tableau 3-14).

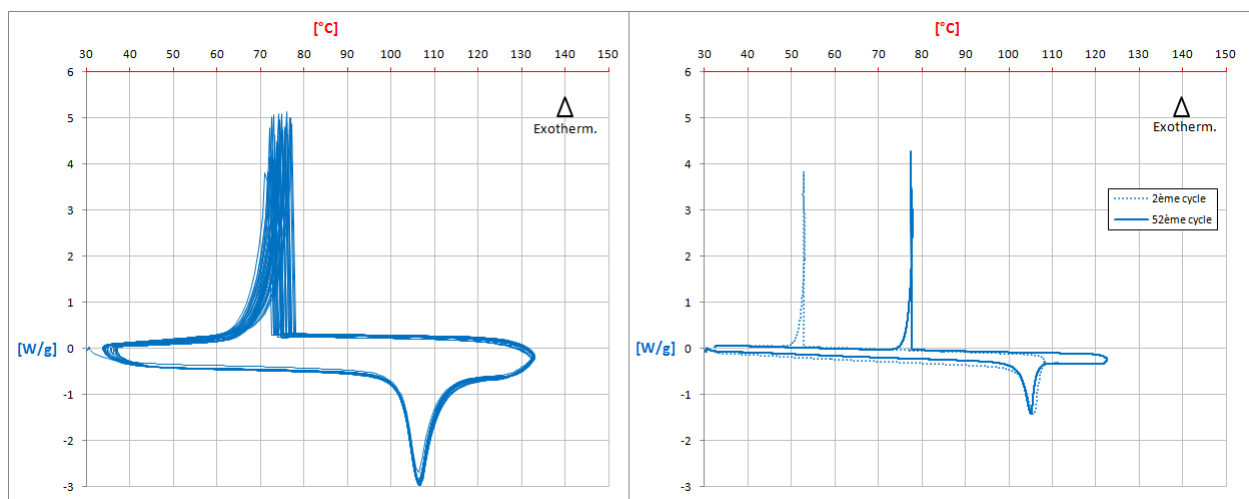


Figure 3-19 : 49 cycles à 5°C/min + 52ème cycle à 2°C/min pour 11,9 mg de Pyrocatechol (creuset acier inox serti)

Littérature : T _F = 104-105°C ΔH _F = 206 J/g [1, 3]			
Échantillon DSC : Pureté > 99,3% (Sigma Aldrich)	11,9 mg	Creuset <u>acier inox. serti</u>	
2 ^{ème} cycle : T _F = 103,5°C ΔH _F = 215 J/g T _C = 53,2°C ΔT = 50,3°C			
49 cycles rapides : bonne reproductibilité des changements de phase			
52 ^{ème} cycle : T _F = 102,4°C ΔH _F = 210 J/g T _C = 77,6°C ΔT = 24,8°C			
après 50 cycles : diminution de la capacité de stockage de 2,3%			
Tableau 3-14 : Comparaison des résultats de la DSC pour le pyrocatechol, après 50 cycles (creuset inox. serti)			

Tableau 3-14 : Comparaison des résultats de la DSC pour le pyrocatechol, après 50 cycles (creuset inox. serti)

Les valeurs mesurées lors du cycle *référence* (Tableau 3-14) sont très proches de celles obtenues dans le creuset en aluminium.

Ce dernier test de cyclage thermique a permis de confirmer que la transformation est bien réversible, à condition de contenir le MCP dans une enceinte hermétique. De par ses propriétés, le pyrocatechol est un candidat à l'application de stockage thermique pour centrale thermodynamique basse température bien que nous n'ayons pas trouvé de fournisseur de ce produit en quantité industrielle pour poursuivre l'étude.

III.2.6. Erythritol

L'érythritol est un polyol ou alcool de sucre que l'on retrouve dans les fruits (melons, raisins, poires...), les aliments fermentés (vin, sauce soja, miso...) ou dans divers algues et lichens. C'est un édulcorant naturel de formule chimique $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$, qui possède un pouvoir sucrant légèrement inférieur à celui du sucre de table (60 à 80% par rapport à la même masse de saccharose), mais qui présente un double avantage pour le consommateur : il est 20 fois moins calorique (0,2 kcal/g contre 4 kcal/g pour le saccharose) et ne cause pas de caries. Ces propriétés en font un additif alimentaire très répandu, que l'on retrouve sous le numéro E968. Il est synthétisé en grandes quantités à partir de glucose, ce qui en fait un MCP relativement bon marché.

Littérature : $T_F = 118\text{-}120^\circ\text{C}$ $\Delta H_F = 330\text{-}340 \text{ J/g}$ [2, 3]

Échantillon DSC : Pureté > 98% (Mitsubishi-K.) 30,5 mg Creuset acier inox. serti

2^{ème} cycle : $T_F = 119,1^\circ\text{C}$ $\Delta H_F = 338 \text{ J/g}$ $T_C < 37^\circ\text{C}$ $\Delta T > 82,1^\circ\text{C}$

49 cycles rapides : décalage de la température de fusion (vitrification aux refroidissements)

52^{ème} cycle : $T_F = 106,8^\circ\text{C}$ $\Delta H_F = 304 \text{ J/g}$ $T_C < 30^\circ\text{C}$ $\Delta T > 76,8^\circ\text{C}$

après 50 cycles : MCP vitrifié > diminution de la capacité de stockage de 10%

53^{ème} cycle : $T_F = 119,5^\circ\text{C}$ $\Delta H_F = 341 \text{ J/g}$ $T_C = 50,9^\circ\text{C}$ $\Delta T = 68,6^\circ\text{C}$

après 51 cycles : pas de diminution de la capacité de stockage

Tableau 3-15 : Comparaison des résultats de la DSC pour l'Erythritol, après 51 cycles

L'érythritol présente une importante surfusion. Il arrive régulièrement que les échantillons restent à l'état liquide surfondu à température ambiante. Pour éventuellement favoriser les chances de germination de la phase solide par la présence d'impuretés, il a été décidé d'étudier directement des échantillons provenant d'un fournisseur industriel, la Mitsubishi-Kagaku Foods Corporation (pureté >98%).

Cet érythritol de qualité technique est dans un premier temps comparé à un échantillon de qualité laboratoire (Sigma Aldrich, pureté >99,9%) (Figure 3-20). Les pics de fusion, bien que légèrement différents, correspondent à la même chaleur latente massique (338 J/g), et possèdent des températures d'onset très proches : $118,9^\circ\text{C}$ pour l'échantillon Sigma Aldrich et $119,1^\circ\text{C}$ pour celui de Mitsubishi-Kagaku. L'échantillon de Mitsubishi n'a pas cristallisé au refroidissement du premier cycle. Cependant, pour d'autres essais menés dans des conditions semblables, la cristallisation a pu être observée entre 30 et 40°C .

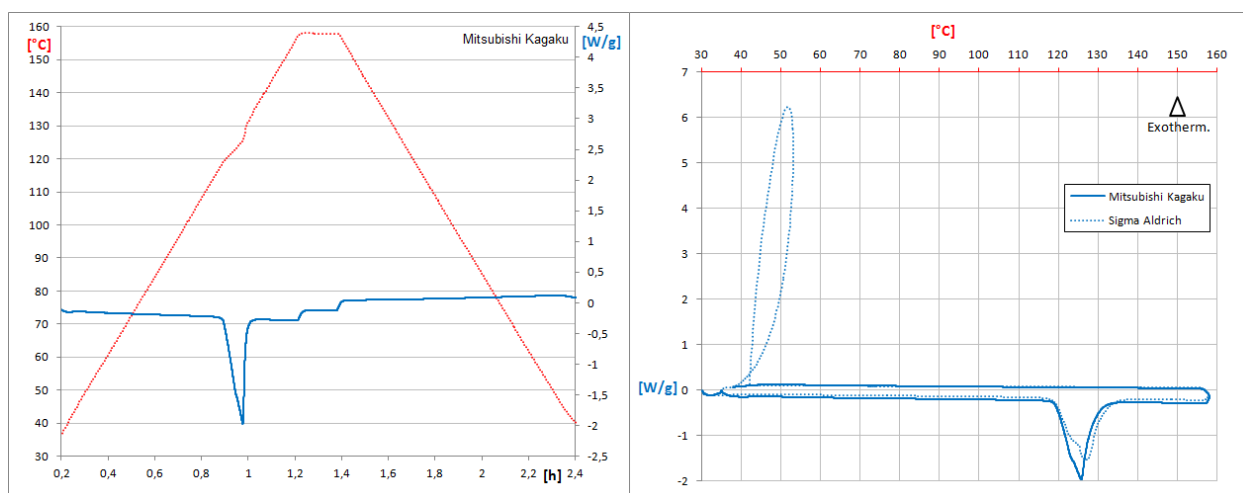


Figure 3-20 : 1^{ers} cycles à $2^\circ\text{C}/\text{min}$ pour 59,9 mg (Mitsubishi-K.) et 79,2 mg (Sigma A.) d'Erythritol

Le test de cyclage thermique est réalisé pour l'échantillon d'érythritol *industriel*, conditionné dans un creuset en acier inoxydable serti. L'échantillon de 30,5 mg a cristallisé au cours de presque tous les refroidissements, en général pendant le palier à 30°C ou juste avant celui-ci, ce qui a permis l'observation de sa fusion lors des chauffages suivants (Figure 3-21).

Ces cycles consécutifs ont permis de mettre en évidence un comportement particulier de ce MCP. En effet, à l'exception de la 1^{ère} fusion à $5^\circ\text{C}/\text{min}$, qui est précédée par un petit effet exothermique, toutes les fusions sont amorcées vers 106°C , au lieu des $117\text{-}119^\circ\text{C}$ attendus.

Ce décalage de la température de fusion pour les cycles consécutifs peut s'expliquer par la vitrification de l'érythritol lorsque celui-ci subit une trempe, ou un refroidissement trop rapide. À la vitesse où les cycles sont réalisés, il est possible qu'une partie de l'érythritol reste amorphe, jusqu'à la fusion suivante.

Le petit effet exothermique (A) observé lors de la première fusion est très probablement la marque d'une dévitrification du MCP [7, 8].

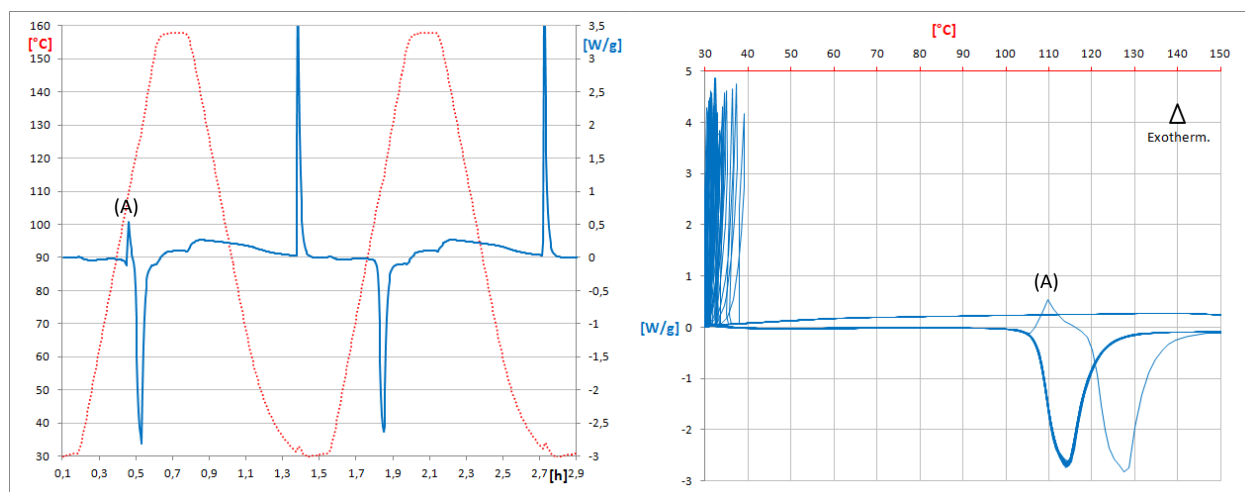


Figure 3-21 : 49 cycles à 5°C/min pour un échantillon de 30,5 mg d'Erythritol

Pour vérifier que cette transformation du MCP n'est pas irréversible, il suffit de comparer le 52^{ème} cycle, réalisé tout de suite après les 49 cycles à 5°C/min, et le 53^{ème} cycle qui a été réalisé après avoir maintenu le matériau à l'état solide dans son creuset pendant 12 heures, à température ambiante, pour favoriser la complète recristallisation (Figure 3-22). Le Tableau 3-15 récapitule les résultats pour ces différents cycles.

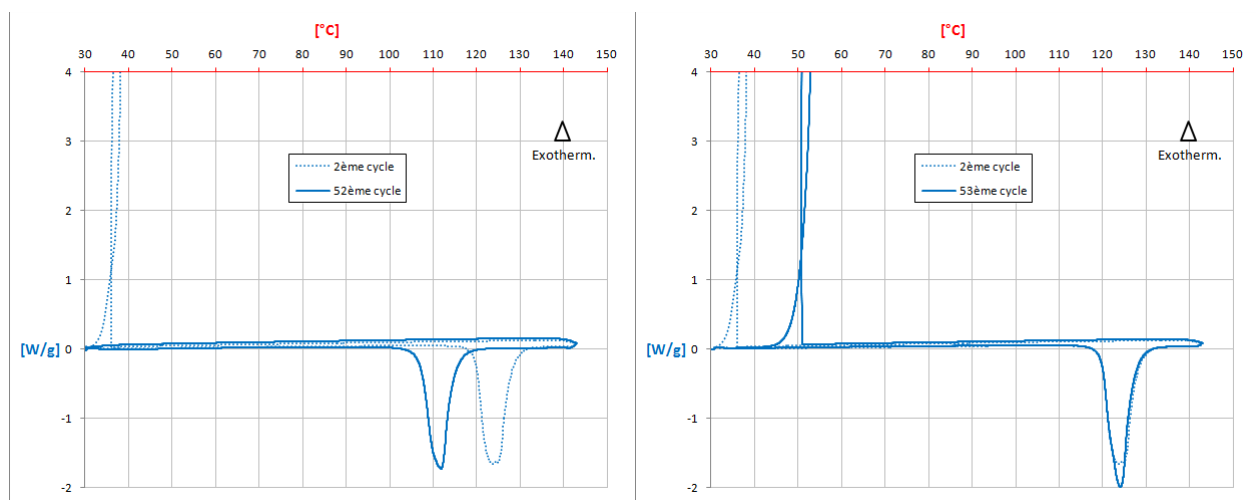


Figure 3-22 : 52^{ème} cycle (enchaîné) et 53^{ème} cycle (après repos) à 2°C/min pour 30,5 mg d'Erythritol

Dans l'application de stockage thermique pour une centrale solaire, les vitesses de chauffage et refroidissement attendues sont nettement plus faibles (de l'ordre de 0,1°C/min), ce qui devrait permettre d'éviter une telle vitrification du MCP. L'érythritol, bien que présentant une forte surfusion, reste un matériau envisageable pour le stockage de l'énergie thermique.

III.2.7. Xylitol

Le xylitol est aussi un polyol, de formule $C_5H_{12}O_5$, qui est extrait de l'écorce de bouleau. Il possède quasiment le même pouvoir sucrant et la même saveur que le saccharose, mais son apport calorique n'est que de 2,4 kcal/g (contre 4 pour le sucre de table). Comme l'érythritol ou le sorbitol, il produit un effet rafraîchissant, en raison de la réaction endothermique qui accompagne sa dissolution. Il est le polyol pour lequel cet effet est le plus prononcé, et est donc logiquement utilisé dans de nombreuses friandises et chewing-gums « rafraichissants », sous la dénomination E967.

Littérature : T _F = 93-94°C ΔH _F = 248-270 J/g [3]				
Échantillon DSC : Pureté > 99,9% (<u>Molekula</u>)	37,9 mg	Creuset acier inox. serti		
1 ^{er} cycle : T _F = 93,6°C ΔH _F = 253 J/g	T _C < 30°C	ΔT > 63,6°C		
<i>pas de cristallisation > cyclage impossible</i>				
Échantillon DSC : Pureté > 99,7% (<u>Acros Organic</u>)	69,8 mg	Creuset aluminium		
1 ^{er} cycle : T _F = 94,4°C ΔH _F = 253 J/g	T _C < 30°C	ΔT > 64,4°C		
<i>pas de cristallisation > cyclage impossible</i>				

Tableau 3-16 : Comparaison des résultats de la DSC pour le Xylitol

Nous disposons de deux échantillons provenant de Molekula (pureté >99,9%) et Acros Organic (pureté >99,7%). Différents échantillons de xylitol ont été analysés, mais aucun d'eux n'a cristallisé pendant les essais, le MCP restant dans un état liquide surfondu. Même après un maintien 500 heures à -20°C une nouvelle fusion n'est pas observée par DSC.

La Figure 3-23 présente le thermogramme obtenu pour l'échantillon provenant de Molekula, lors du 1^{er} cycle subi par l'échantillon, le seul qui contienne un effet endothermique de fusion. La comparaison avec l'échantillon d'Acros Organic est effectuée dans le Tableau 3-16.

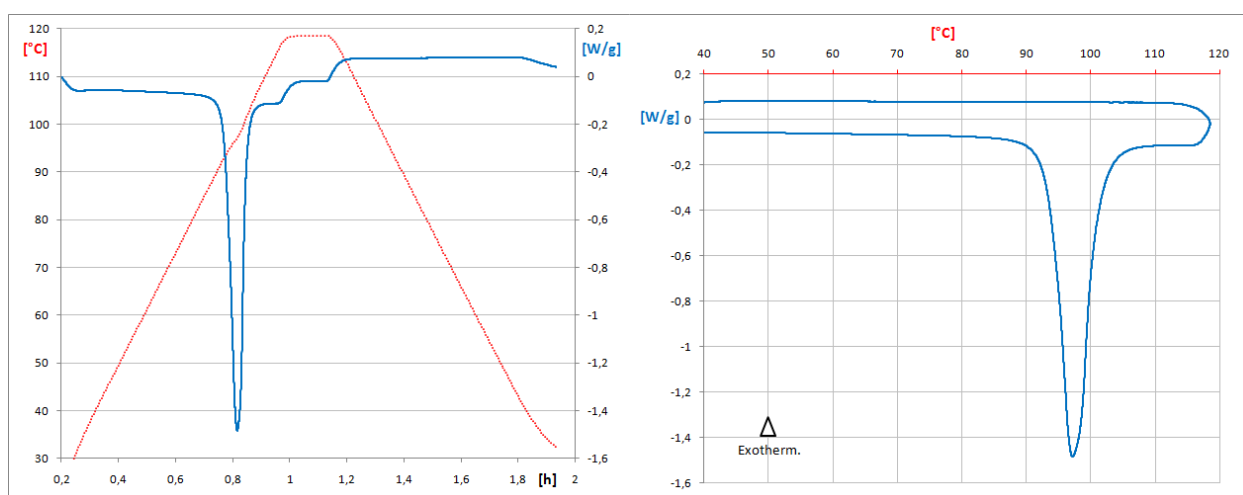


Figure 3-23 : 1^{er} cycle à 2°C/min pour un échantillon de 37,9 mg de Xylitol (Molekula)

Le volume restreint des échantillons analysés pouvant favoriser cette importante surfusion, il a été décidé de ne pas éliminer pour autant ce matériau, et de lui faire subir d'autres tests avec des quantités de matière plus importantes.

III.2.8. Sorbitol

De formule chimique $C_6H_{14}O_6$, le sorbitol est l'isomère de 3 autres polyols : dulcitol, mannitol et iditol. Il est contenu dans des fruits comme les sorbes (d'où vient son nom) ou pruneaux, mais peut être synthétisé à partir de glucose. Il est à peu près deux fois moins sucrant que le saccharose, pour des apports caloriques de 2,6 kcal/g. Mais son principal avantage pour l'industrie alimentaire est qu'il n'augmente pas la glycémie, ce qui en fait un additif de premier choix pour les produits destinés aux personnes souffrant de diabète (E420).

Ses propriétés physico-chimiques lui permettent d'être utilisé comme séquestrant, excipient, humectant ou stabilisant, que ce soit dans les médicaments, les cosmétiques ou les aliments. À noter qu'il peut avoir une fonction d'agent retardant de la cristallisation du saccharose dans les produits chocolatés.

Littérature : T _F = 96-101°C ΔH _F = 196-217 J/g [3]			
Échantillon DSC : Pureté > 98,3% (Molekula)		15,3 mg	Creuset acier inox. serti
1 ^{er} cycle : T _F = 93,3°C ΔH _F = 174 J/g		T _C < 30°C	ΔT > 63,3°C
pas de cristallisation > cyclage impossible			

Tableau 3-17 : Comparaison des résultats de la DSC pour le Sorbitol

Le sorbitol étudié provient de Molekula (pureté >98,3%). Comme pour le xylitol, il n'a pas été possible d'observer de cristallisation du MCP qui reste soit en surfusion, soit à l'état amorphe. Lors du 1^{er} cycle de chauffage, une chaleur latente de fusion de 174 J/g a été mesurée à 93,3°C (Figure 3-24).

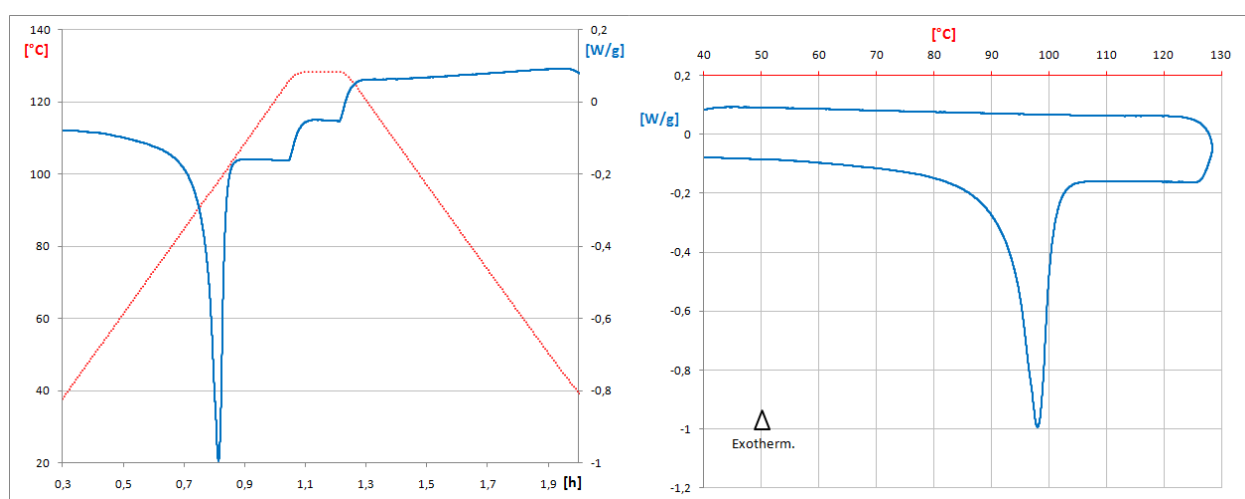


Figure 3-24 : 1^{er} cycle à 2°C/min pour un échantillon de 15,3 mg de Sorbitol

Comme pour le xylitol, même après un maintien de 500 heures à -20°C , aucune nouvelle fusion reproductible n'est observée, ce qu'illustre la Figure 3-25.

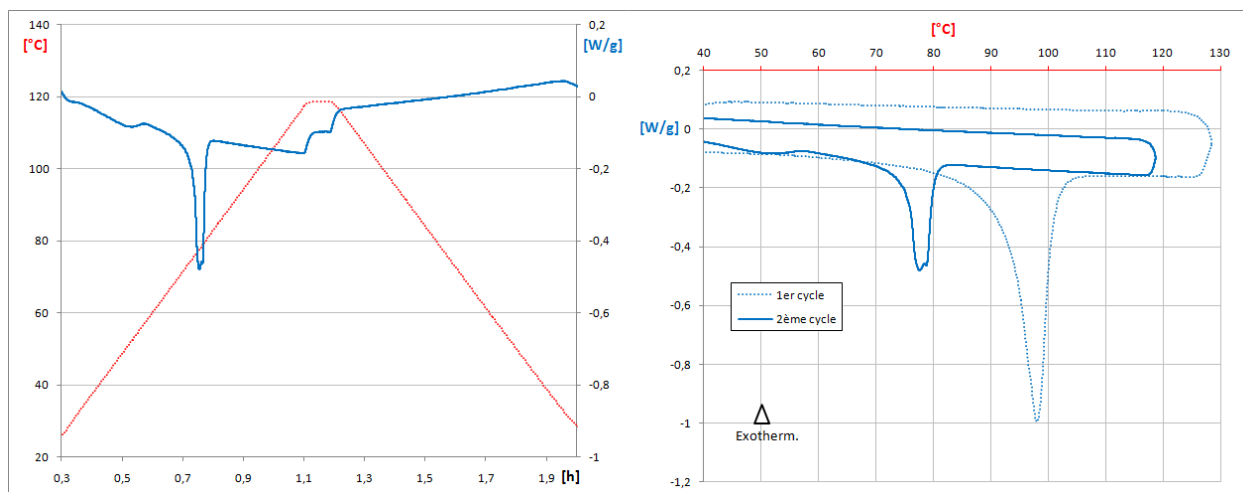


Figure 3-25 : 2ème cycle à 2°C/min pour le même échantillon de 15,3 mg de Sorbitol après un séjour au congélateur

Malgré les difficultés de cristallisation, ce matériau a été retenu pour les études suivantes dans le but de vérifier que ce problème de surfusion ne soit pas accentué par l'échantillonnage des analyses par DSC.

III.2.9. Chlorure de Magnésium hexahydrate

Le chlorure de magnésium, $MgCl_2$, est très soluble dans l'eau. Ce sel hygroscopique a tendance à absorber l'humidité ambiante pour former des hydrates, dont la forme la plus stable est l'hexahydrate $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Il est extrait de l'eau de mer et représente la principale source de magnésium métallique, que l'on obtient par électrolyse. Le chlorure de magnésium est utilisé pour une grande variété d'applications qui va de la fabrication de textiles, papier, agents ignifuges, ciments, aux saumures de réfrigération, de contrôle de la poussière ou encore de l'érosion. Il peut être utilisé pour le dégivrage des routes et trouve également des applications médicales, principalement pour lutter contre les carences en magnésium. Il s'agit également d'un additif alimentaire, généralement utilisé en tant qu'épaississant (E511). Ses nombreuses applications et sa relative abondance en font un MCP très bon marché.

Un premier échantillon (Carlo Erba, pureté >98,5%) a été analysé (Tableau 3-18).

Littérature : T _F = 115-118°C ΔH _F = 165-172 J/g [1, 3]			
Échantillon DSC : Pureté > 98,5% (Carlo Erba)		14,9 mg	Creuset acier inox. serti
2 ^{ème} cycle :	T _F = 117,4°C ΔH _F = 166 J/g	T _C = 90,7°C	ΔT = 26,7°C
25 cycles rapides : bonne reproductibilité des changements de phase			
28 ^{ème} cycle :	T _F = 117,2°C ΔH _F = 160 J/g	T _C = 88,5°C	ΔT = 28,7°C
50 cycles rapides : bonne reproductibilité des changements de phase			
79 ^{ème} cycle :	T _F = 116,9°C ΔH _F = 169 J/g	T _C = 95,2°C	ΔT = 21,7°C
après 77 cycles : pas de diminution de la capacité de stockage			
Tableau 3-18 : Comparaison des résultats de la DSC pour le MgCl ₂ .6H ₂ O, après 77 cycles (Carlo Erba)			

Tableau 3-18 : Comparaison des résultats de la DSC pour le $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, après 77 cycles (Carlo Erba)

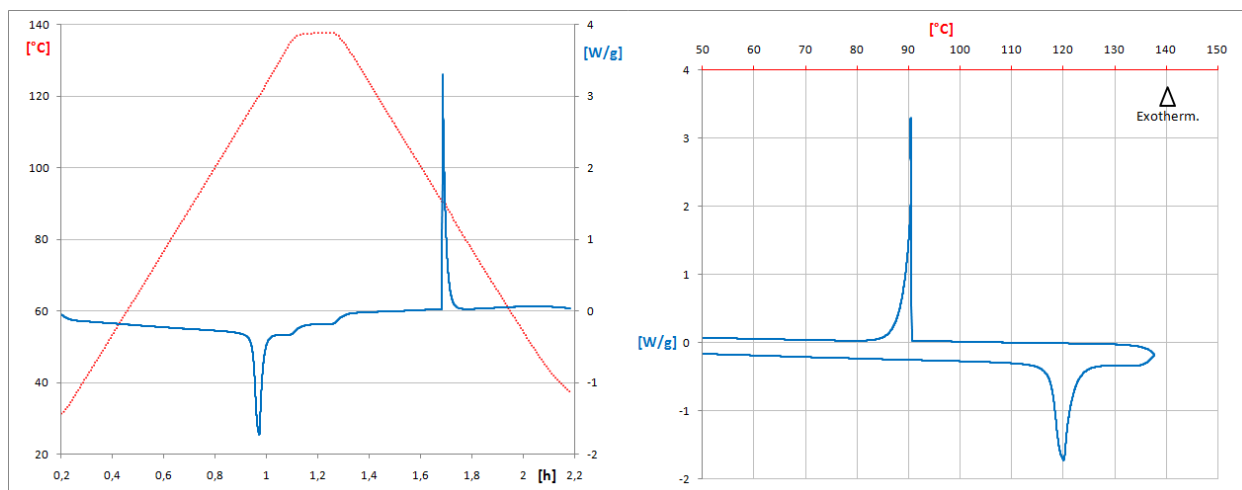


Figure 3-26 : 2^{ème} cycle à 2°C/min pour un échantillon de 14,9 mg de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba)

La réversibilité du changement de phase de ce MCP a été vérifiée au cours d'un premier test de 25 cycles successifs à 5°C/min, puis d'un deuxième de 50 cycles (Figure 3-27). Aucune diminution significative de l'enthalpie n'a été mise en évidence durant ces essais (Tableau 3-18).

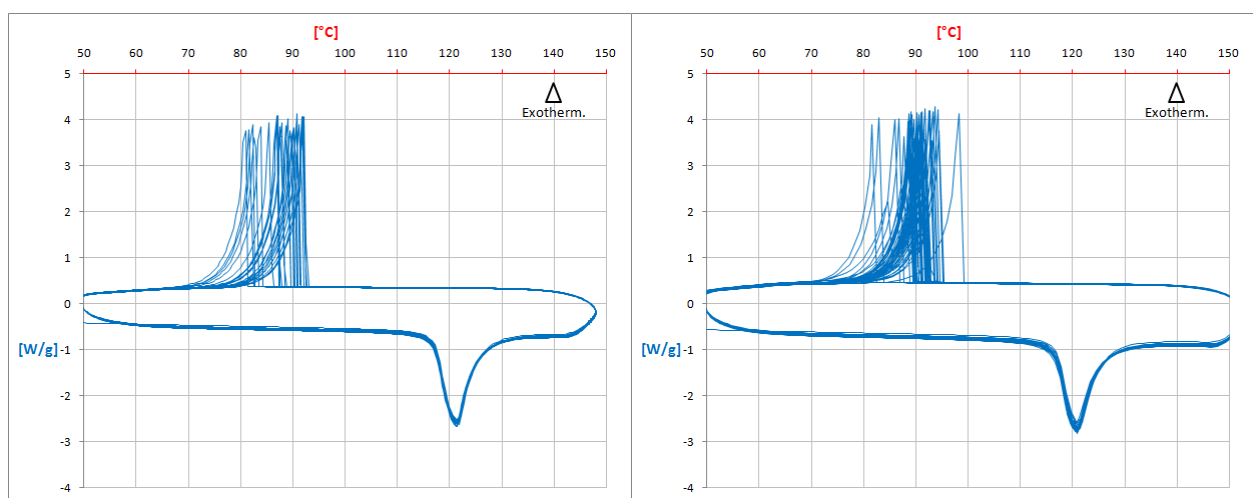


Figure 3-27 : 25 cycles et 50 cycles à 5°C/min pour le même échantillon de 14,9 mg de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba)

Ces résultats montrent la bonne stabilité thermique de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ au cours du cyclage thermique dans un contenant hermétique. EL-SEBAII *et al.* ont réalisé 1 000 cycles sur une qualité technique de ce sel hydraté, et concluent à la pertinence de son emploi pour le stockage de l'énergie thermique [9]. Dans leur expérience, la perte d'eau par évaporation pendant le cyclage était compensée par l'ajout d'une même quantité d'eau distillée. Cette précaution n'est pas nécessaire si le contenant est hermétique et capable de contenir la pression de vapeur de la phase liquide.

Un second échantillon (Chimie Import Développement) a été ensuite testé. Cet hydrate de qualité industrielle est conditionné dans un creuset en acier inoxydable serti. La Figure 3-28 présente les résultats du test de cyclage rapide sur cet échantillon.

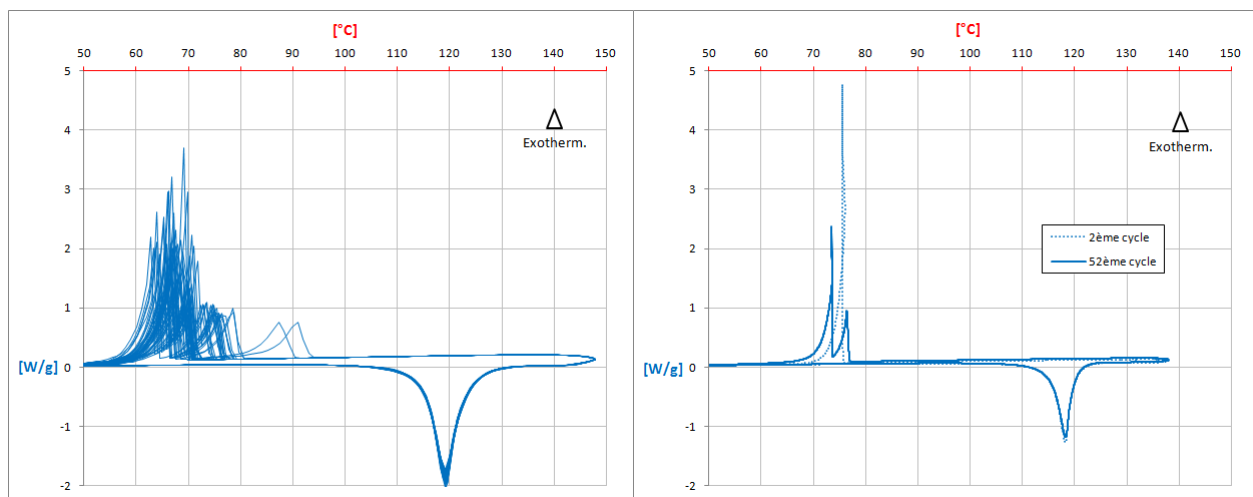


Figure 3-28 : 49 cycles à 5°C/min + 52^{ème} cycle à 2°C/min pour 20,4 mg de MgCl₂.6H₂O (C.I.D.)

Note : Cet essai a été réalisé avec les coefficients d'étalonnage présentés par le Tableau 3-7 de la page 68.

Littérature : $T_F = 115-118^\circ\text{C}$ $\Delta H_F = 165-172 \text{ J/g}$ [1, 3]

Échantillon DSC : Pureté > 97,5% (C.I.D.) 20,4 mg Creuset acier inox. serti

2^{ème} cycle : $T_F = 115,5^\circ\text{C}$ $\Delta H_F = 157 \text{ J/g}$ $T_C = 76,9^\circ\text{C}$ $\Delta T = 38,6^\circ\text{C}$

49 cycles rapides : bonne reproductibilité des changements de phase, cristallisation « en 2 temps »

52^{ème} cycle : $T_F = 115,3^\circ\text{C}$ $\Delta H_F = 156 \text{ J/g}$ $T_C = 77,6^\circ\text{C}$ $\Delta T = 37,7^\circ\text{C}$

après 50 cycles : pas de diminution de la capacité de stockage

Tableau 3-19 : Comparaison des résultats de la DSC pour le MgCl₂.6H₂O, après 50 cycles (C.I.D.)

Au refroidissement, on observe parfois deux effets exothermiques successifs qui traduisent une cristallisation en deux temps. Ce traitement thermique ne modifie pas pour autant la composition du sel hydraté, puisque sa 52^{ème} fusion est très semblable à la 2^{ème} (Tableau 3-19). Ce MCP est donc retenu pour l'application de stockage thermique et sera étudié dans une enceinte plus proche de la réalité industrielle.

III.2.10. Hydroxyde de Strontium octahydrate

L'hydroxyde de strontium Sr(OH)₂ est un alcalin caustique assez facilement synthétisable par l'ajout d'une base forte dans une solution de sel de strontium, le plus souvent Sr(NO₃)₂.

Cet hydroxyde, qui existe sous sa forme anhydre, monohydrate ou encore octahydrate, est principalement utilisé comme stabilisateur dans les plastiques. Il trouve des applications dans la fabrication de lubrifiants, graisses, savons, verres ou adhésifs, et est aussi utilisé pour le raffinage du sucre de betterave.

Littérature :	$T_F = 89^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 370 \text{ J/g}$	[1]
Échantillon DSC :	Pureté > 99% (Fox Chem.)	13,6 mg	Creuset acier inox. serti
2 ^{ème} cycle :	$T_F = 86,9^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 370 \text{ J/g}$	$T_C = 83,1^\circ\text{C}$ $\Delta T = 3,8^\circ\text{C}$
10 cycles rapides :	diminution des enthalpies et températures de fusion		
13 ^{ème} cycle :	$T_F = 87,4^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 369 \text{ J/g}$	$T_C = 80,0^\circ\text{C}$ $\Delta T = 7,4^\circ\text{C}$
10 cycles rapides :	diminution des enthalpies et températures de fusion		
24 ^{ème} cycle :	$T_F = 87,0^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 374 \text{ J/g}$	$T_C = 81,8^\circ\text{C}$ $\Delta T = 5,2^\circ\text{C}$
50 cycles rapides :	diminution des enthalpies et températures de fusion		
75 ^{ème} cycle :	$T_F = 87,1^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 376 \text{ J/g}$	$T_C = 80,1^\circ\text{C}$ $\Delta T = 7,0^\circ\text{C}$
25 cycles rapides :	diminution des enthalpies et températures de fusion		
101 ^{ème} cycle :	$T_F = 87,2^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 379 \text{ J/g}$	$T_C = 80,1^\circ\text{C}$ $\Delta T = 7,1^\circ\text{C}$
après 99 cycles : pas de diminution irréversible de la capacité de stockage			
Tableau 3-20 : Comparaison des résultats de la DSC pour le $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, après 99 cycles			

Un échantillon d'une pureté >99% provenant de Fox Chemicals et distribué par Carlo Erba est analysé. Pour rendre compte du comportement particulier de ce sel hydraté, le test de cyclage a été modifié. On réalise la séquence de cyclage reportée dans le tableau 3-20.

Après chaque cyclage rapide à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ et avant le cycle de mesure suivant à $2^\circ\text{C}/\text{min}$, le MCP est maintenu à l'état solide pendant 12 heures dans le creuset à température ambiante.

Les essais de cyclage rapide montrent une diminution des enthalpies et températures de fusion successives : modérée pour les séries de 10 cycles successifs, importante pour la série de 50 cycles (voir Figure 3-29).

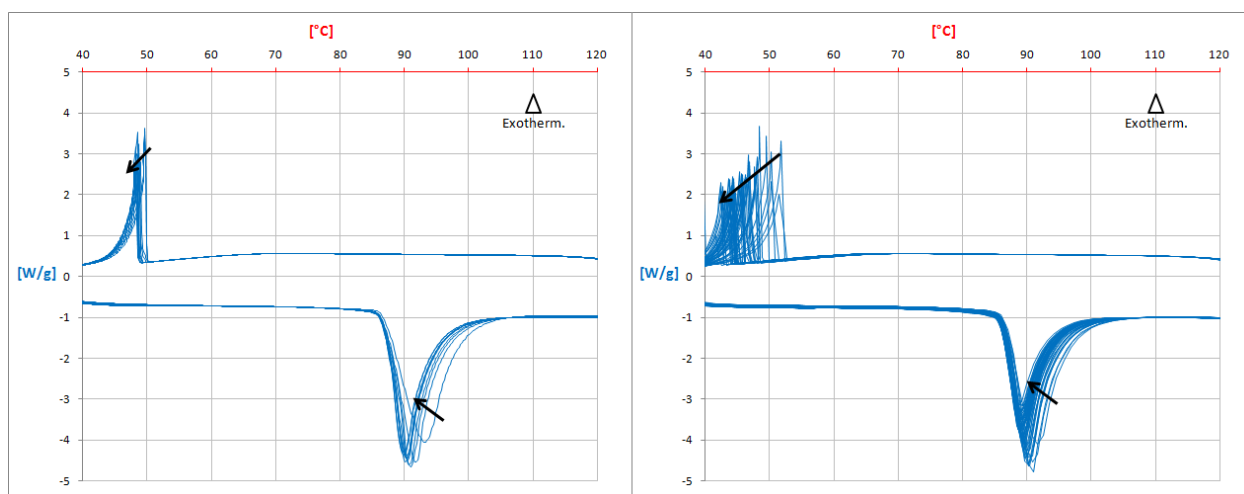


Figure 3-29 : 10 Cycles + 50 cycles à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ pour un échantillon de 13,6 mg de $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Le résultat des différentes mesures réalisées à $2^\circ\text{C}/\text{min}$ entre les cyclages rapides contraste avec la dégradation du MCP observée au cours des cycles consécutifs rapides : les mesures effectuées lors des cycles 13, 24, 75 et 101 à $2^\circ\text{C}/\text{min}$ donnent des résultats très proches de ceux du 2^{ème} cycle, comme le montrent le Tableau 3-20 et la Figure 3-30.

Ce comportement s'explique à travers le mécanisme de fusion non congruente péritectique déjà exposé au § III.2.4.

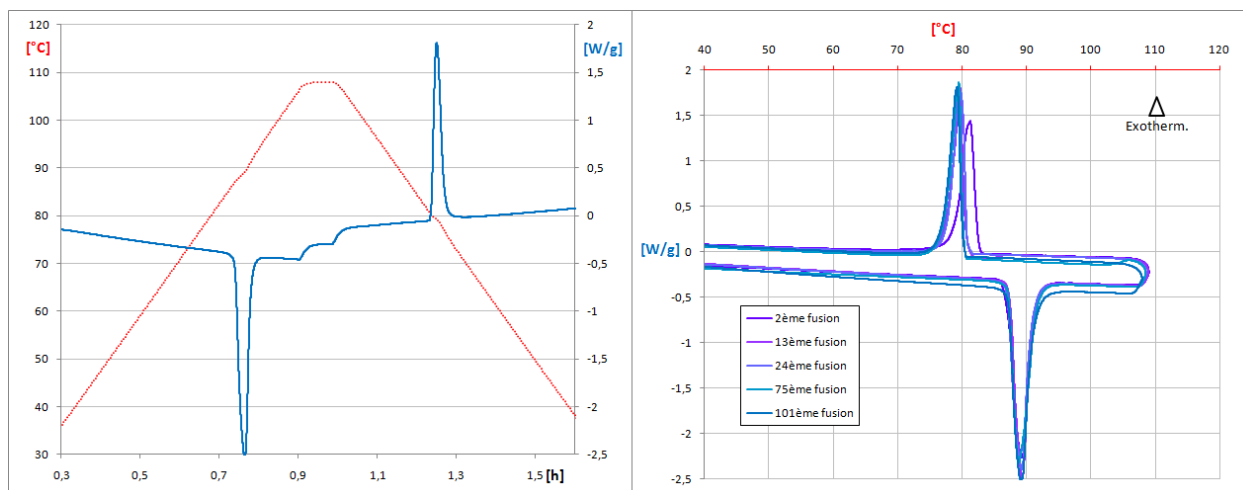


Figure 3-30 : 101ème cycle à 2°C/min + autres cycles à 2°C/min pour 13,6 mg de $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Ce matériau présente la capacité volumique de stockage par chaleur latente la plus importante parmi les MCP envisagés dans la gamme de température imposée. Malgré un point de fusion à 87-88°C, un peu bas pour l'application de stockage thermique pour une centrale héliothermodynamique basse température, son choix est maintenu pour les tests d'analyse thermique avec des quantités de matière plus importantes. Il est en effet probable que la cinétique de transformation de $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ soit différente dans une enceinte de plus grand volume.

Remarque : Sauf note contraire, les prochains résultats issus de la DSC ont été obtenus avec les coefficients d'étalonnage présentés par le Tableau 3-7 de la page 68.

III.2.11. Hydroxyde de Lithium monohydrate

L'hydroxyde de lithium, ou lithine, est un composé inorganique produit par le mélange du lithium et de l'eau. Il est disponible commercialement sous sa forme anhydre comme sous sa forme hydratée ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$), les deux étant des bases fortes. Il trouve de nombreuses applications variées, allant de la purification de l'air par absorption du CO_2 à l'électrolyte pour batteries, en passant par des rôles divers dans la fabrication de polymères, céramiques ou autres composés de lithium.

Littérature :	$T_F = 112^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 350 \text{ J/g}$	[3]
Échantillon DSC :	Pureté > 98% (Alfa Aesar)	30,0 mg	Creuset acier inox. serti
2ème cycle :	$T_F = 108,3^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 378 \text{ J/g}$	$T_C = 99,9^\circ\text{C}$ $\Delta T = 8,4^\circ\text{C}$
49 cycles rapides :	diminution des enthalpies et températures de fusion		
52ème cycle :	$T_F = 108,2^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 175 \text{ J/g}$	$T_C = 95,7^\circ\text{C}$ $\Delta T = 12,5^\circ\text{C}$
après 50 cycles :	diminution de la capacité de stockage de 54% > 4 jours de repos.		
53ème cycle :	$T_F = 108,6^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 510 \text{ J/g}$	$T_C = 95,9^\circ\text{C}$ $\Delta T = 12,7^\circ\text{C}$
après 51 cycles :	augmentation de la capacité de stockage par rapport au 2ème cycle (+35%)		
54ème cycle :	$T_F = 108,5^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 511 \text{ J/g}$	$T_C = 96,3^\circ\text{C}$ $\Delta T = 12,2^\circ\text{C}$
après 52 cycles :	pas de diminution irréversible de la capacité de stockage		

Tableau 3-21 : Comparaison des résultats de la DSC pour le $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, après 52 cycles

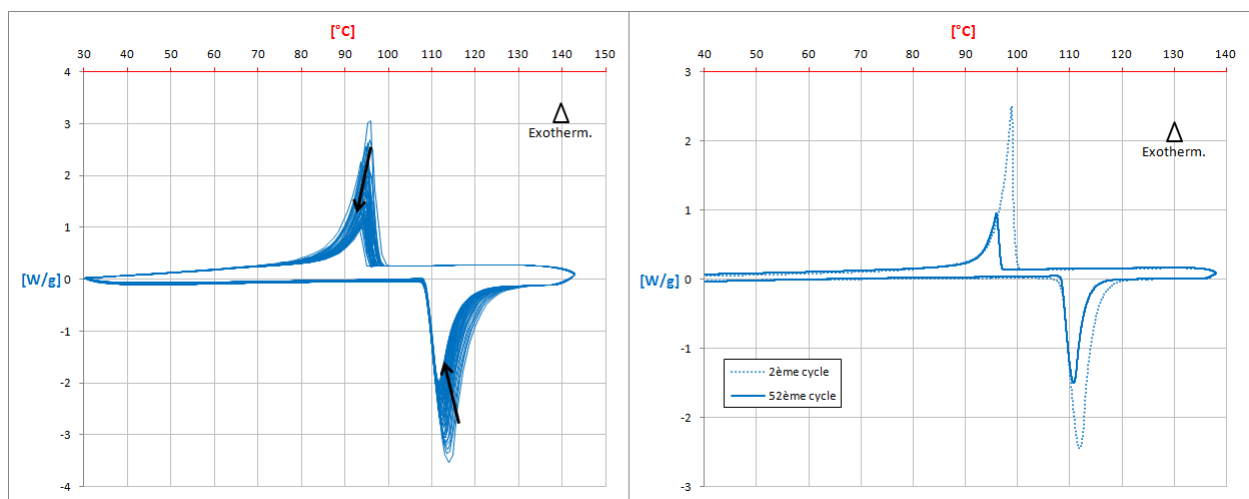


Figure 3-31 : 49 cycles à 5°C/min + 52ème cycle à 2°C/min pour 30 mg de LiOH.H₂O

Après 50 cycles consécutifs à 5°C/min, l'hydroxyde de lithium perd près de 54% de sa capacité de stockage (Tableau 3-21). La fusion péritectique de cet hydrate est similaire à celle de l'hydroxyde de strontium octahydrate (*cf.* § III.2.10). La lente cinétique de cristallisation est due à la diffusion de la saumure dans le cristal. Après un maintien de 100 heures à température ambiante, l'énergie absorbée par la fusion au 53ème cycle réalisé à 2°C/min, est 35% supérieure à celle mesurée lors du 2ème cycle (Figure 3-32). Cette dernière est vraisemblablement sous-estimée. Le second cycle a suivi en effet immédiatement le premier où la cristallisation est restée incomplète.

Toutefois, cette valeur de 378 J/g, mesurée lors de la 2ème fusion, sera retenue pour les comparaisons avec les autres sels hydrates, dont les enthalpies de fusion ont été mesurées selon le même protocole.

Cette donnée est comparable aux 350 J/g proposés par WASCHULL *et al.* [3], seuls auteurs à mentionner l'hydroxyde de lithium monohydrate comme milieu de stockage thermique potentiel. Pourtant, je tiens à insister sur le fait que cette chaleur latente peut être plus importante si le MCP est maintenu à température ambiante suffisamment longtemps entre deux fusions successives.

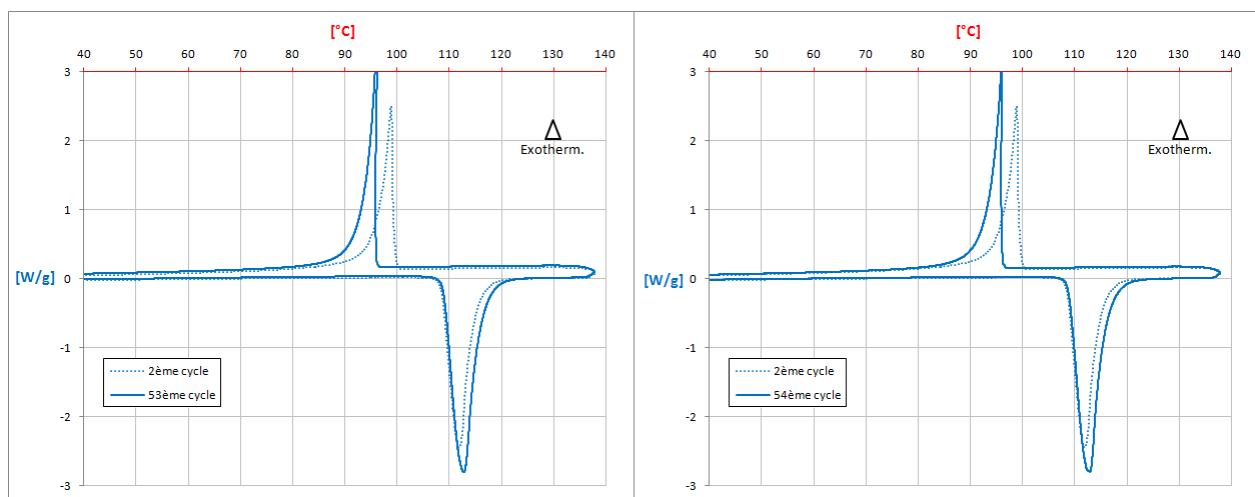


Figure 3-32 : 53ème et 54ème cycles à 2°C/min pour 30 mg de LiOH.H₂O

Cet hydroxyde, tout comme $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, possède une très grande densité volumique de stockage. Il peut être envisagé comme milieu de stockage de l'énergie thermique à condition de s'accommoder de la cinétique lente au refroidissement de la réaction péritectique. Il sera sans doute préférable d'effectuer des décharges complètes de l'énergie stockée. Le temps de retour à l'équilibre à basse température dépend de la géométrie de l'échangeur (volume et nature du contenant).

III.2.12. Perchlorate de Lithium trihydrate

Le perchlorate de lithium LiClO_4 est élaboré par réaction du perchlorate de sodium sur le chlorure de lithium ou par électrolyse du chlorate de lithium. Comme tous les perchlorates, il s'agit d'un oxydant fort, qui peut devenir explosif lorsqu'il est en présence d'un réducteur. Le perchlorate de lithium est plutôt utilisé en tant qu'électrolyte dans les batteries de type Lithium-ion. D'autres applications sont possibles, comme dans les générateurs chimiques d'oxygène où la décomposition vers 400°C produit du chlorure de lithium et de l'oxygène.

Ce sel hydraté n'est pas mentionné dans la littérature relative aux MCP pour le stockage thermique. Les seules valeurs disponibles proviennent de mesures antérieures effectuées au laboratoire [13].

Référence :	$T_F = 95^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 324 \text{ J/g}$		
Échantillon DSC :	Pureté > 99% (Alfa Aesar)	33,8 mg	Creuset acier inox. serti	
2 ^{ème} cycle :	$T_F = 95,8^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 311 \text{ J/g}$	$T_C = 81,9^\circ\text{C}$	$\Delta T = 13,9^\circ\text{C}$
49 cycles rapides : bonne reproductibilité des changements de phase				
52 ^{ème} cycle :	$T_F = 95,9^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 311 \text{ J/g}$	$T_C = 82,2^\circ\text{C}$	$\Delta T = 13,7^\circ\text{C}$
après 50 cycles : pas de diminution de la capacité de stockage				

Tableau 3-22 : Comparaison des résultats de la DSC pour le $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, après 50 cycles

Sous sa forme hydratée ($\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) le perchlorate de lithium présente à la fois une forte enthalpie de fusion et une densité élevée. Les analyses réalisées sur un échantillon Alfa Aesar de pureté >99% montrent une complète réversibilité de la réaction péritectique (Tableau 3-22, Figures 3-33 et 3-34).

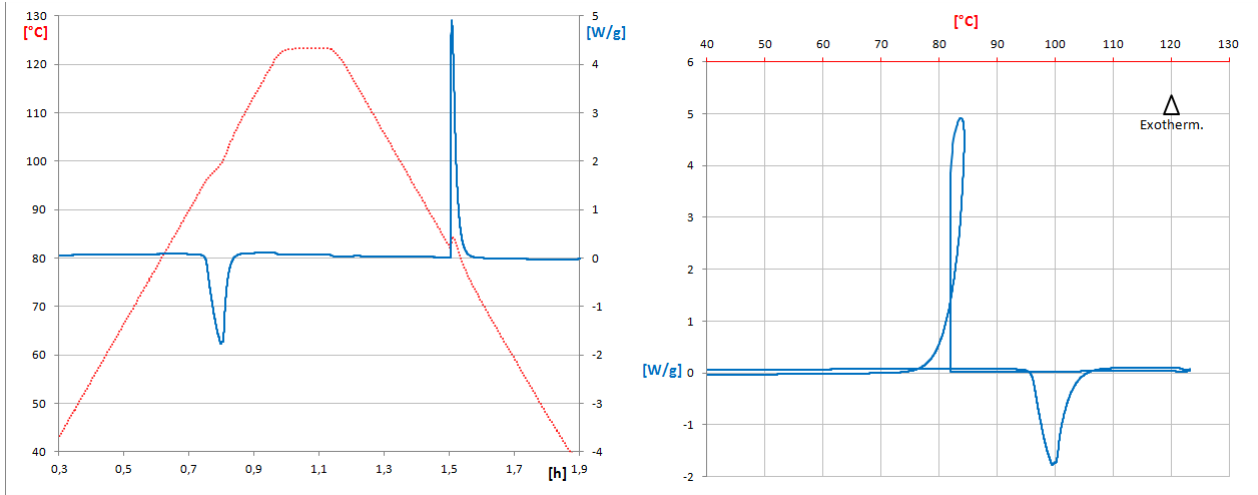


Figure 3-33 : 2^{ème} cycle à $2^\circ\text{C}/\text{min}$ pour un échantillon de 33,8 mg de $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

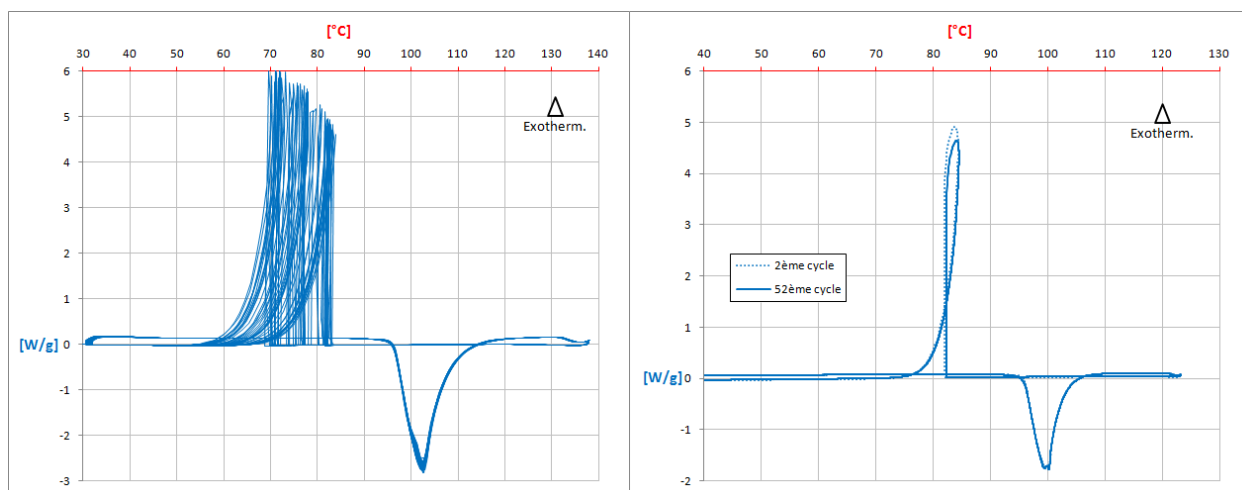


Figure 3-34 : 49 cycles à 5°C/min + 52^{ème} cycle à 2°C/min pour 33,8 mg de LiClO₄.3H₂O

Ce MCP n'est pas distribué par les fournisseurs de produits chimiques industriels. Bien qu'il réponde aux critères thermodynamiques imposés, il ne sera pas étudié en conditionnement plus volumineux.

III.2.13. Chlorure de Lithium monohydrate

Le chlorure de lithium est très soluble dans de nombreux solvants. Il est élaboré par attaque du carbonate de lithium avec l'acide chlorhydrique. Ce sel forme des hydrates cristallins, sous forme mono-, tri- ou pentahydrate. Sa principale utilisation est la production de lithium métallique par électrolyse. Le caractère hygroscopique de ce sel trouve application dans l'assainissement et le séchage de l'air. Il intervient dans certaines synthèses organiques ou minérales et comme agent de brasage ou de soudure de l'aluminium dans l'industrie automobile.

SHARMA *et al.* [1] rapportent que le monohydrate fond à 99°C, absorbant 212 J/g.

Littérature :	$T_F = 99^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 212 \text{ J/g}$	[1]	
Échantillon DSC :	Pureté >99,95 %	(Alfa Aesar)	27,2 mg	Creuset acier inox. serti
1 ^{er} cycle :	$T_F = 97,7^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 233 \text{ J/g}$	$T_C = 89,9^\circ\text{C}$	$\Delta T = 7,8^\circ\text{C}$
2 ^{ème} cycle :	$T_F = 94,6^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 93 \text{ J/g}$	$T_C = 91,8^\circ\text{C}$	$\Delta T = 2,8^\circ\text{C}$
49 cycles rapides : diminution des enthalpies et températures de fusion				
52 ^{ème} cycle :	$T_F = 93,7^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 32 \text{ J/g}$	$T_C = 90,1^\circ\text{C}$	$\Delta T = 3,6^\circ\text{C}$
après 50 cycles : diminution de la capacité de stockage de 66% > 17 jours de repos.				
53 ^{ème} cycle :	$T_F = 94,0^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 102 \text{ J/g}$	$T_C = 93,0^\circ\text{C}$	$\Delta T = 1,0^\circ\text{C}$
après 51 cycles : augmentation de la capacité de stockage par rapport au 2 ^{ème} cycle (+10%)				

Tableau 3-23 : Comparaison des résultats de la DSC pour le LiCl.H₂O, après 51 cycles

L'enthalpie de fusion mesurée lors du deuxième cycle réalisé sur un échantillon Alfa Aesar de grande pureté (>99,95%) est 60% plus faible que celle enregistrée lors du premier cycle (Tableau 3-23 et Figure 3-35).

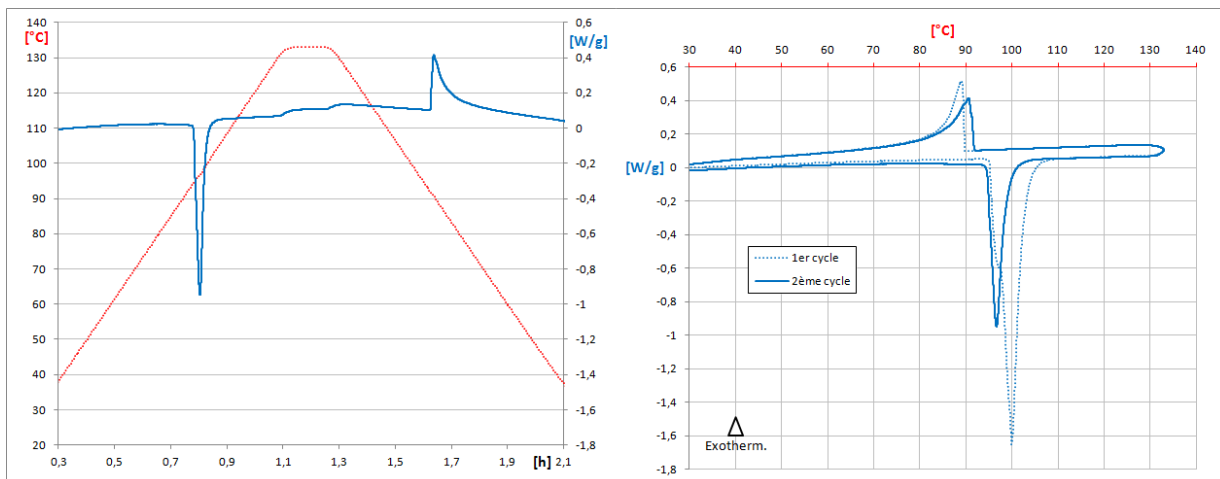


Figure 3-35 : 2^{ème} cycle à 2°C/min pour un échantillon de 27,2 mg de LiCl.H₂O

Après les cyclages rapides consécutifs, la 52^{ème} fusion absorbe 32 J/g (Figure 3-36), ce qui ne représente plus que 14% de l'énergie absorbée au 1^{er} cycle. Aucune perte de masse n'est mesurée, ce qui confirme le caractère incongruent péritectique de la fusion.

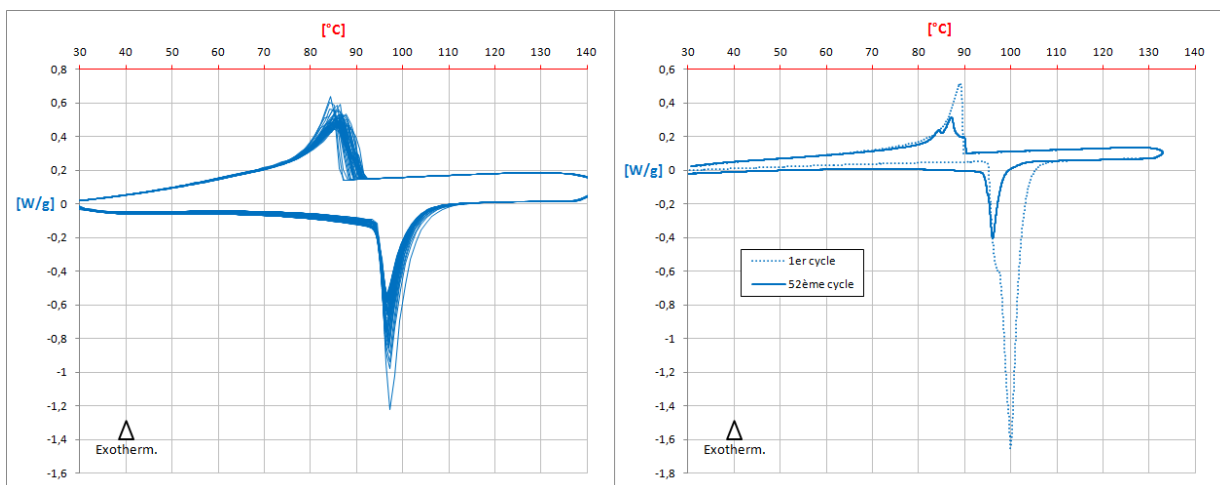


Figure 3-36 : 49 cycles à 5°C/min + 52^{ème} cycle à 2°C/min pour 27,2 mg de LiCl.H₂O

Un maintien 400 heures à température ambiante n'a pas permis de réaliser la solidification complète comme le montre le 53^{ème} et dernier cycle à 2°C/min (Figure 3-37 et tableau 3-23).

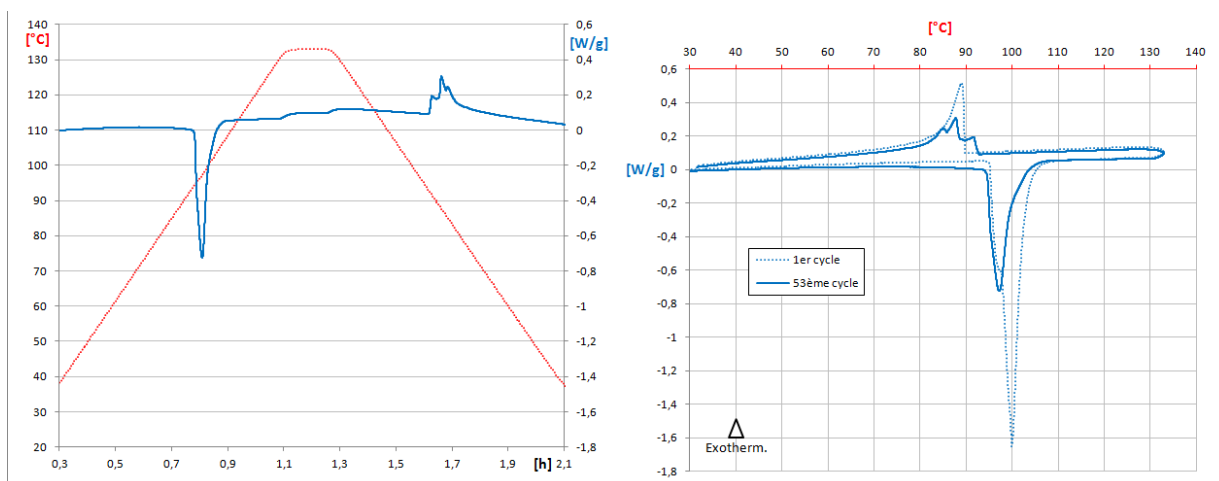


Figure 3-37 : 53^{ème} cycle à 2°C/min pour 27,2 mg de LiCl.H₂O, après repos de l'échantillon

Le chlorure de lithium hydrate se décompose donc rapidement à la fusion mais la diffusion de l'eau dans le cristal lors de la réaction inverse est beaucoup plus lente que celle observée pour les hydroxydes de strontium (§ III.2.10) ou de lithium (§ III.2.11). Il n'est donc pas adapté au stockage de l'énergie thermique pour une centrale thermodynamique basse température.

III.2.14. Sulfate de Chrome Potassium dodécahydrate

Le sulfate de chrome potassium, ou alun de chrome, est le plus communément disponible sous sa forme 12 fois-hydratée ($\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Ses cristaux d'un violet foncé peuvent être produits à partir de sels de chrome ou d'alliages de ferrochrome. Il possède peu d'applications directes, bien qu'il ait été utilisé pour tanner le cuir ou entrer dans la composition d'émulsions gélatineuses pour films photographiques.

Littérature :	$T_F = 89^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 216 \text{ J/g}$	[1]
Échantillon DSC :	Pureté > 98,6% (Alfa Aesar)	26,7 mg	Creuset acier inox. serti
1 ^{er} cycle :	$T_F = 81,8^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 240 \text{ J/g}$	
	<i>pas de cristallisation > cyclage impossible</i>		

Tableau 3-24 : Comparaison des résultats de la DSC pour le $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

La solidification d'échantillons Alfa Aesar de pureté >98,6% n'a jamais été observée même après un maintien de 300 heures à température ambiante.

La Figure 3-38 illustre la seule fusion observée au cours du premier cycle à $2^\circ\text{C}/\text{min}$ d'un échantillon de 26,7 mg. À cette vitesse, on observe deux effets successifs, dont le second contient environ un tiers de l'énergie totale absorbée mesurée à 240 J/g .

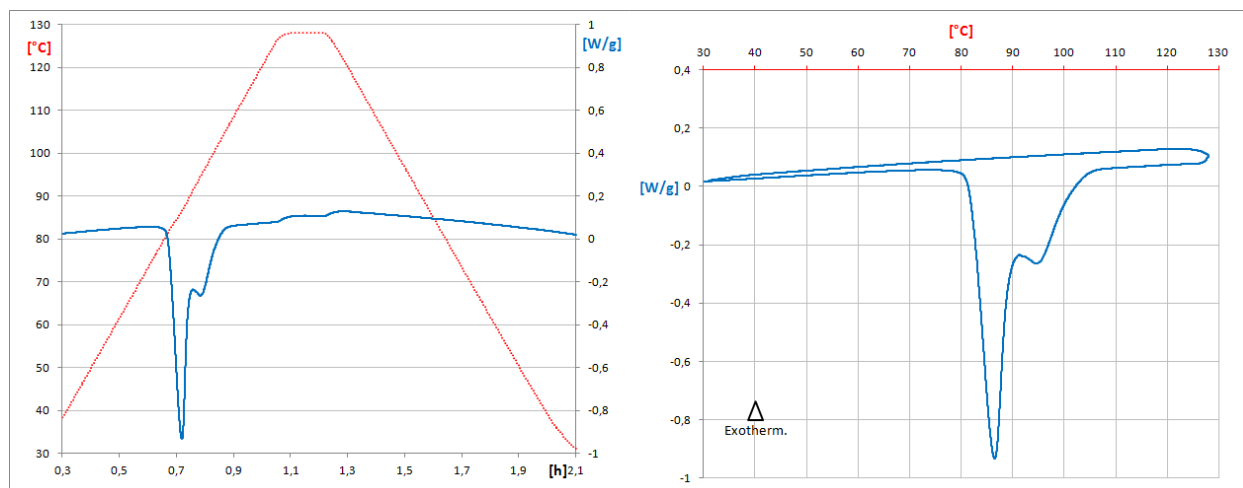


Figure 3-38 : 1^{er} cycle à $2^\circ\text{C}/\text{min}$ pour un échantillon de 26,7 mg de $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Du fait de l'irréversibilité de la fusion, le sulfate hydrate de chrome potassium est éliminé pour notre application de stockage thermique.

III.2.15. Sulfate de Zinc Ammonium hexahydrate

Le sulfate de zinc ammonium hydraté fait partie de la famille des sels de Tutton, ces sels « doubles » qui contiennent à la fois l'anion sulfate (SO_4^{2-}) et deux différents cations (dans ce cas, NH_4^+ et Zn^{2+}). Ce sel est le plus souvent disponible sous sa forme hexahydrate, de formule $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Très peu d'informations sont disponibles sur ce sel, à l'exception des fiches de sécurité qui mentionnent, en raison de sa solubilité, un risque de toxicité pour les organismes aquatiques et des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

Littérature :	$T_F = 125^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 257 \text{ J/g}$	[3]
Échantillon DSC :	Pureté > 71,5% (Alfa Aesar)	41,6 mg	Creuset acier inox. serti
2 ^{ème} cycle :	$T_F = 123,3^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 222 \text{ J/g}$	$T_C = 37,6^\circ\text{C}$ $\Delta T = 85,7^\circ\text{C}$
49 cycles rapides : diminution des enthalpies et températures de fusion			
52 ^{ème} cycle :	$T_F = 122,7^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 186 \text{ J/g}$	$T_C < 30^\circ\text{C}$ $\Delta T > 92,7^\circ\text{C}$
après 50 cycles : diminution de la capacité de stockage de 16% > 12 heures de repos			
53 ^{ème} cycle :	$T_F = 123,4^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 202 \text{ J/g}$	$T_C < 30^\circ\text{C}$ $\Delta T > 93,4^\circ\text{C}$
après 51 cycles : diminution de la capacité de stockage de 9% > 12 jours de repos			
54 ^{ème} cycle :	$T_F = 123,8^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 219 \text{ J/g}$	$T_C = 33,7^\circ\text{C}$ $\Delta T = 90,1^\circ\text{C}$
après 52 cycles : pas de diminution irréversible de la capacité de stockage			

Tableau 3-25 : Comparaison des résultats de la DSC pour le $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, après 52 cycles

Une analyse thermogravimétrique confirme que l'échantillon Alfa Aesar de pureté >71,5% contient bien 6 molécules d'eau par molécule de sulfate de zinc ammonium (cf. Figure A-4, en Annexe A).

Comme pour les autres sels hydratés, l'analyse DSC est effectuée avec un creuset serti. Le 2^{ème} cycle à $2^\circ\text{C}/\text{min}$ effectué sur un échantillon de 41,6 mg permet de mesurer une fusion à $123,3^\circ\text{C}$ absorbant une enthalpie de 222 J/g (voir Figure 3-39). Ces valeurs sont comparables à celles annoncées par WASCHULL *et al.* [3] pour l'hexahydrate (125°C et 257 J/g).

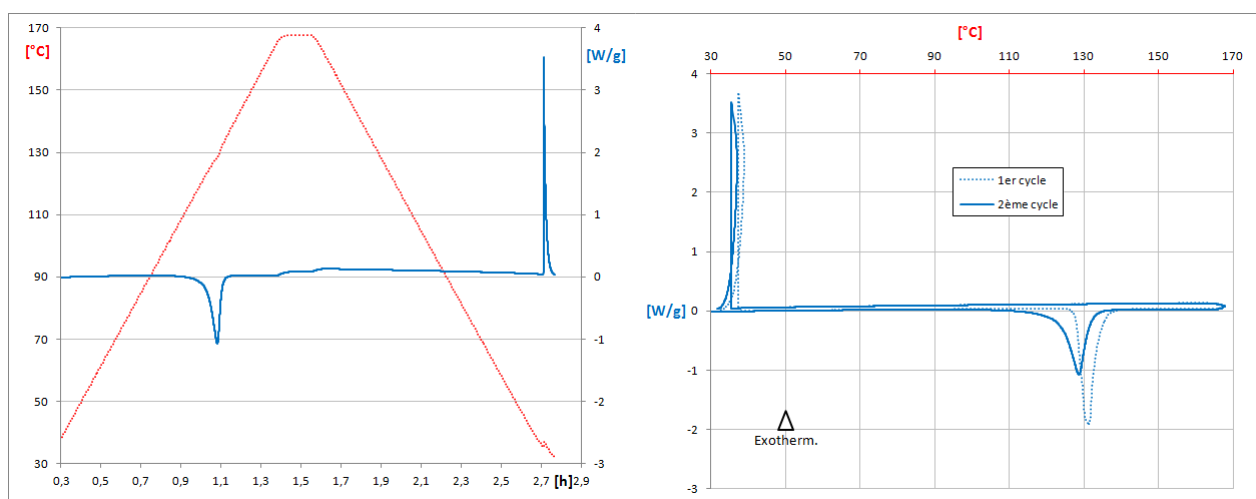


Figure 3-39 : 2^{ème} cycle à $2^\circ\text{C}/\text{min}$ pour un échantillon de 41,6 mg de $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

La comparaison de ce cycle *référence* avec le 1^{er} cycle de conditionnement du MCP montre une importante différence entre les deux pics de fusion. La différence de profil est expliquée par une meilleure conductivité dans le 2^{ème} cycle, lorsque le MCP

n'est plus sous une forme pulvérulente à l'intérieur du creuset, mais l'enthalpie totale de la transformation diminue également, ce qui peut être le signe d'une fusion non congruente.

Lors de l'essai de cyclage rapide, on constate effectivement une lente diminution de l'enthalpie de fusion qui correspond à une perte de 16% de la capacité de stockage (Tableau 3-25 et Figure 3-40).

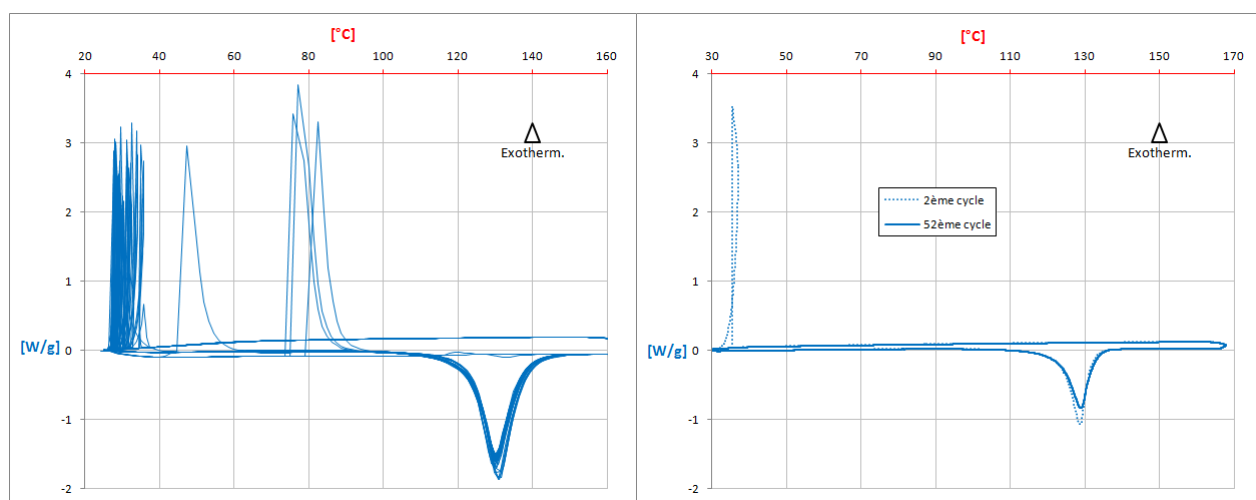


Figure 3-40 : 49 cycles à 5°C/min + 52^{ème} cycle à 2°C/min pour 41,6 mg de $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

On remarque sur la Figure 3-40 le caractère aléatoire de la cristallisation : alors que la plupart des solidifications du MCP ont lieu entre 25 et 30°C, trois d'entre elles se sont réalisées entre 70 et 80°C, et le sel hydraté est resté par deux fois dans un état surfondu, jusqu'au refroidissement suivant. Le creuset est maintenu quelques heures à température ambiante, avant d'être soumis à un 53^{ème} cycle où il a retrouvé une partie de sa capacité (Figure 3-41). L'expérience est prolongée, et l'échantillon maintenu à température ambiante pendant 12 jours. Le 54^{ème} cycle montre que le sel hydrate a quasiment retrouvé son enthalpie de fusion initiale.

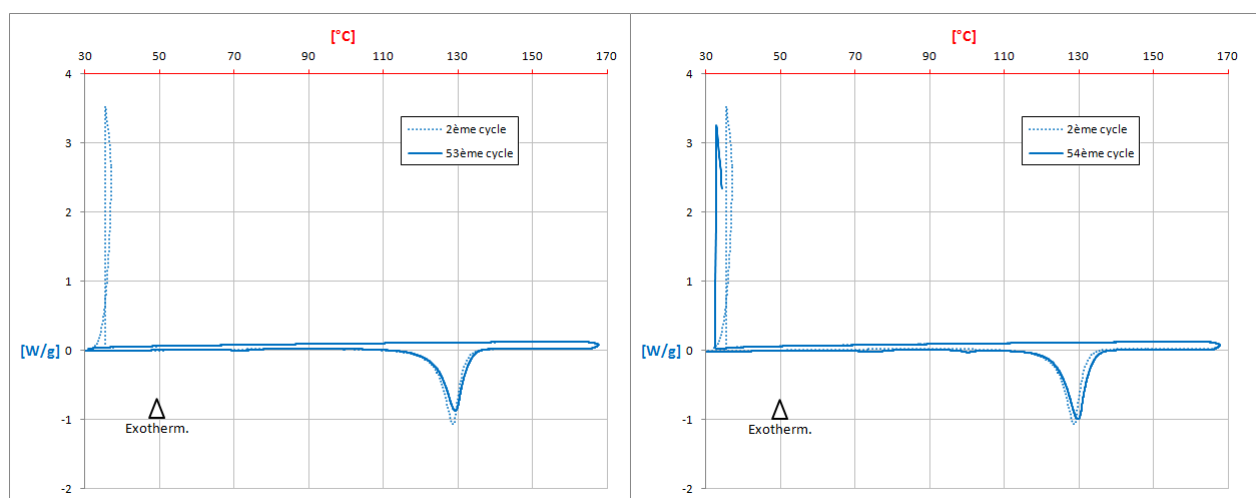


Figure 3-41 : 53^{ème} cycle à 2°C/min (après court repos) + 54^{ème} cycle à 2°C/min (après long repos)

Le sulfate de zinc ammonium hydraté est donc un sel à fusion non congruente et possède, à l'instar des hydroxydes de strontium ou de lithium, une cinétique de déshydratation et de ségrégation qui peut être compensée par une lente diffusion liquide - solide. Son utilisation comme MCP pour le stockage de l'énergie est possible.

III.2.16. Sulfate d'Ammonium Aluminium dodécahydrate

Le sulfate d'ammonium aluminium, ou alun d'ammonium, est le plus souvent rencontré sous sa forme hydratée $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. C'est un composé minéral assez rare, la tschermigite, qui peut être synthétisé à partir de sulfate d'ammonium, d'hydroxyde d'aluminium et d'acide sulfurique. Peu coûteux, il n'est pas employé dans l'industrie sous de forts tonnages.

Sa non-toxicité lui confère cependant de multiples applications : il entre dans les procédés de purification de l'eau, dans la fabrication de colles végétales, ciments, porcelaines, teintures, textiles ignifuges, sprays répulsifs pour animaux ou encore dans certains déodorants.

Littérature :	$T_F = 95^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 269 \text{ J/g}$	[1]
Échantillon DSC :	Pureté > 98,9% (Molekula)	32,3 mg	Creuset acier inox. serti
1 ^{er} cycle :	$T_F = 94,5^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 273 \text{ J/g}$	
	<i>pas de cristallisation > cyclage impossible</i>		
Échantillon DSC :	Pureté > 99% (Acros Organic)	31,5 mg	Creuset acier inox. serti
1 ^{er} cycle :	$T_F = 95,1^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 289 \text{ J/g}$	
	<i>pas de cristallisation > cyclage impossible</i>		

Tableau 3-26 : Comparaison des résultats de la DSC pour le $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Deux échantillons différents de ce MCP ont été analysés par DSC. Le premier de Molekula (pureté >98,9%), le second fourni par Acros Organic (pureté >99%). Dans aucun des cas un effet exothermique traduisant la cristallisation n'a pu être observé au refroidissement dans les différents essais. Il ne pourra donc pas être utilisé comme milieu de stockage de l'énergie thermique.

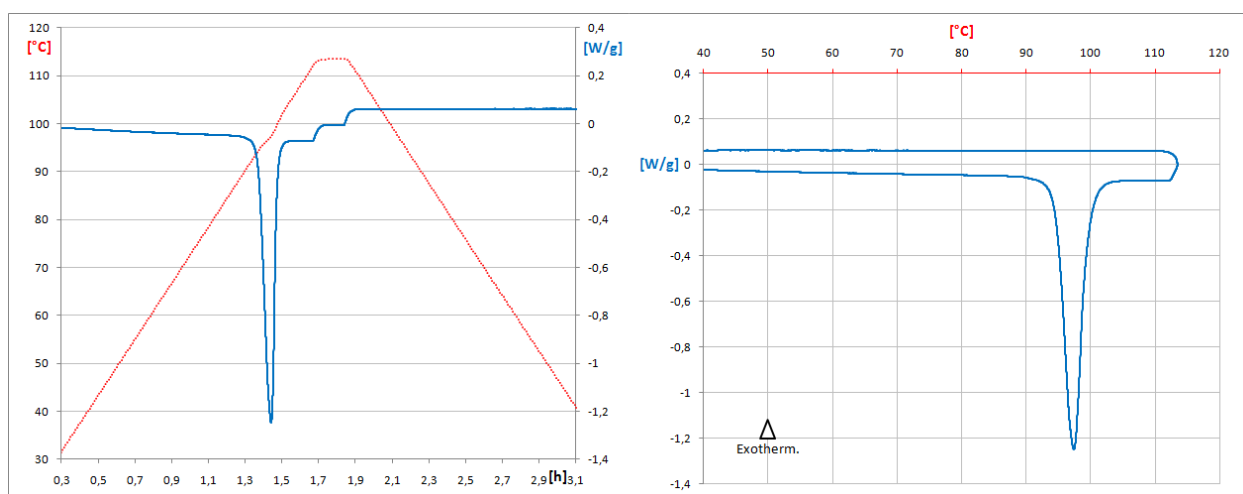


Figure 3-42 : 1^{er} cycle à 1°C/min pour un échantillon de 32,3 mg de $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Note : Cet essai a été réalisé avec les coefficients d'étalonnage présentés par le Tableau 3-6 de la page 67.

III.2.17. Sulfate d'Aluminium Potassium dodécahydrate

Le sulfate d'aluminium potassium, ou alun de potassium, ou pierre d'alun est un sel disponible sous forme hydratée $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Ce minéral translucide, la kalunite, présent dans différentes régions du monde peut être synthétisé pour un usage industriel par réaction du sulfate de potassium, de l'acide sulfurique et de l'hydroxyde d'aluminium. Les cristaux obtenus sont alors plutôt opaques.

L'alun de potassium est astringent, hémostatique et antiseptique. Il est utilisé pour stopper les saignements dus aux microcoupures ou comme anti-transpirant naturel. L'alun est aussi utilisé pour traiter le cuir ou fixer la teinture des tissus. Il entre dans la composition de certains vaccins et procédés de traitement des eaux.

Littérature :	$T_F = 91^\circ C$	$\Delta H_F = 184 \text{ J/g}$	[1]
Échantillon DSC :	Pureté >99,15% (Alfa Aesar)	37,2 mg	Creuset acier inox. serti
1 ^{er} cycle :	$T_F = 91,4^\circ C$	$\Delta H_F = 255 \text{ J/g}$	
<i>pas de cristallisation > cyclage impossible</i>			

Tableau 3-27 : Comparaison des résultats de la DSC pour le $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

L'échantillon Alfa Aesar de pureté >99,15% absorbe une chaleur latente de 255 J/g à $91,4^\circ C$. (Figure 3-43 et Tableau 3-27). Malgré plusieurs essais, la cristallisation n'a jamais été observée, même après maintien de 300 heures à température ambiante.

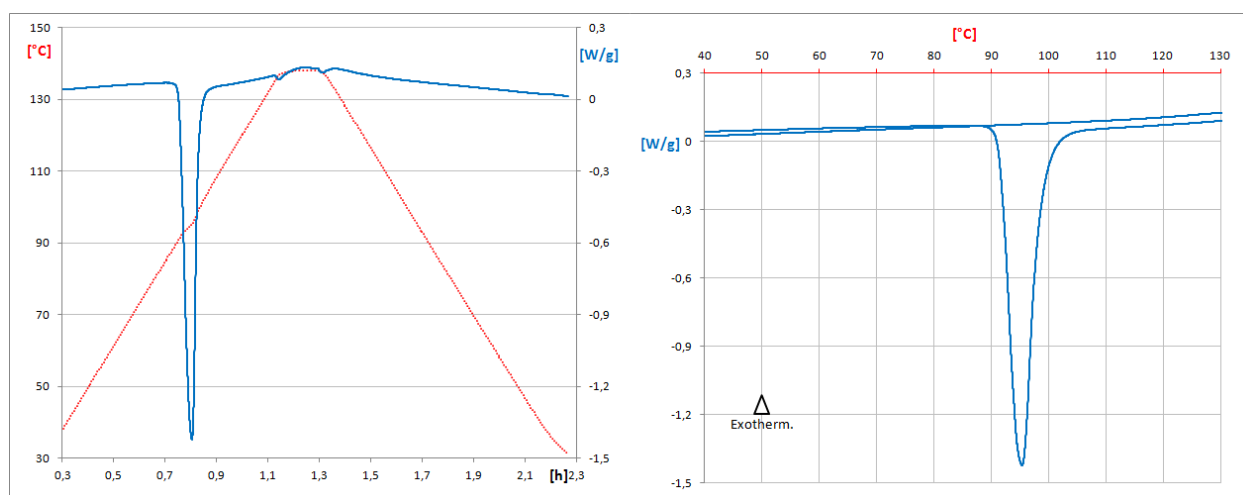


Figure 3-43 : 1^{er} cycle à $2^\circ C/min$ pour un échantillon de 37,2 mg de $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Ce sel hydraté n'est pas adapté au stockage de l'énergie thermique puisque la restitution de l'énergie semble très difficile.

III.2.18. Sulfate d'Aluminium octadécahydrate

Le sulfate d'aluminium ou millosevichite, de formule $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, est rarement rencontré sous sa forme anhydre. Il forme différents hydrates, dont l'hexadécahydrate et l'octadécahydrate sont les plus communs. Ses applications sont nombreuses. Coagulant en papeterie ou pour le traitement des eaux, il peut aussi être utilisé dans le tannage du cuir ou améliorer l'adhésion d'un colorant à des fibres textiles. Il se retrouve dans la composition de lubrifiants, produits extincteurs, bétons étanches, régulateurs de pH ou déodorants. C'est un additif alimentaire épaississant (E520) dont l'usage est réglementé.

Littérature :	$T_F = 88^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 218 \text{ J/g}$	[1]
Échantillon DSC :	Pureté > 99,7% (Sigma Aldrich)	18,8 mg	Creuset acier inox. serti
1 ^{er} cycle :	$T_F = 110,1^\circ\text{C}$	$\Delta H_F = 224 \text{ J/g}$	
	pas de cristallisation > cyclage impossible		

Tableau 3-28 : Comparaison des résultats de la DSC pour l' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

Un échantillon Sigma Aldrich de pureté >99,7% fond à $110,1^\circ\text{C}$ avec une chaleur latente de 224 J/g , mais ne cristallise pas (Figure 3-44 et Tableau 3-28). La différence de température de fusion observée avec celle annoncée par SHARMA *et al.* [1] provient du taux d'hydratation de l'échantillon analysé, qui est inférieur à $18\text{H}_2\text{O}$. Une analyse thermogravimétrique a montré que l'échantillon ne comportait que 16,4 moles d'eau par mole de sel (voir Figure A-7, en Annexe A).

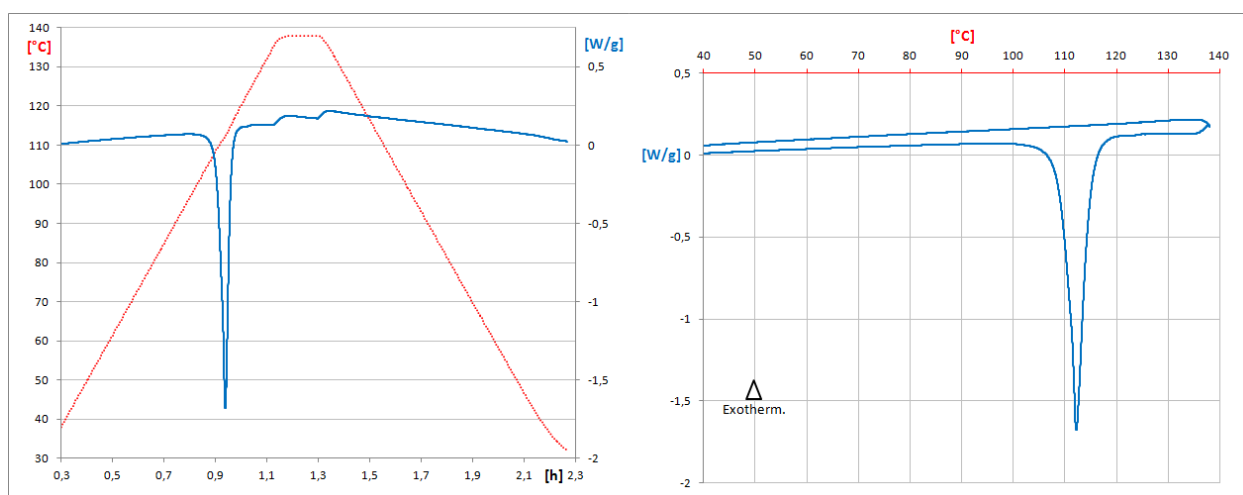


Figure 3-44 : 1^{er} cycle à 2°C/min pour un échantillon de 18,8 mg de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

Le comportement thermique de ce sel hydraté n'est donc pas adapté au stockage de l'énergie.

III.3. Récapitulatifs des essais par DSC

◇ MCP Organiques :

Dans le Tableau 3-29, sont reportées les plages de températures dans lesquelles sont comprises les températures mesurées d'*onset*. La chaleur latente de la transformation a été mesurée au cours du 2^{ème} cycle, à l'exception du xylitol et du sorbitol pour lesquels cette valeur a été mesurée lors de la 1^{ère} fusion.

Nom	Formule	T _{onset} Fusion [°C]	Chaleur Latente [kJ/kg]	T _{onset} Cristallisation [°C]	Origine	Remarque
Tromethamine	C ₄ H ₁₁ NO ₃	130 - 135	296	60 - 75	Fisher Scientific (>99,8%)	Bon comportement (sans fusion du MCP)
Acide Sébacique	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	131 - 133	243	124 - 128	Alfa Aesar (>99,2%)	Bon comportement
Acide Succinique Anhydride	C ₄ H ₄ O ₃	118 - 121	206	45 - 80	Alfa Aesar (>99,9%) Univar (>99,4%)	Bon comportement
Acide Oxalique Dihydraté	C ₂ H ₂ O ₄ .2H ₂ O	99 - 101	374	< 88	Alfa Aesar (>97,5%) Univar (>99,6%)	Se dégrade rapidement
Pyrocatechol	C ₆ H ₆ O ₂	102 - 104	214	55 - 80	Sigma Aldrich (>99,3%)	Bon comportement (si le creuset est serti)
Erythritol	C ₄ H ₁₀ O ₄	117 - 119	338	30 - 55	Sigma Aldrich (>99,9%) Mitsubishi-Kagaku (>98%)	Bon comportement
Xylitol	C ₅ H ₁₂ O ₅	93 - 94	253*	-	Acros Organic (>99,7%) Molekula (>99,9%)	Aucune cristallisation
Sorbitol	C ₆ H ₁₄ O ₆	93,3	174*	-	Molekula (>98,3%)	Aucune cristallisation

Tableau 3-29 : Propriétés thermophysiques des MCP organiques étudiés par DSC

La tromethamine, matériau à transition solide-solide, a présenté un bon comportement lorsque le point de fusion n'était pas atteint lors de l'étape de chauffage, mais reste un matériau assez peu commun. Son utilisation en tant que milieu de stockage de l'énergie thermique à une échelle industrielle semble peu probable.

Les acides sébacique et succinique anhydride répondent bien à la sollicitation du cyclage. À ce stade de la sélection, ils restent pertinents pour l'application de stockage thermique adapté à une centrale thermodynamique solaire.

L'acide oxalique dihydraté est éliminé à ce stade de l'étude, en raison de sa lente dégradation, qui se produit même dans des creusets parfaitement étanches.

Le pyrocatechol reste un candidat acceptable à condition d'être conditionné dans un conteneur étanche, en raison des vapeurs qu'il a tendance à émettre lorsqu'il est sous forme liquide.

Le sorbitol et le xylitol n'ont jamais recristallisé correctement, mais sont cependant maintenus, en raison notamment de leurs similitudes avec l'érythritol. S'il est vrai que ces MCP présentent une surfusion importante, celle-ci n'est pas encore rédhibitoire : cette surfusion peut être diminuée, d'abord en conditionnant les MCP dans des volumes plus importants que ceux des creusets de DSC, ensuite en étudiant l'effet d'additifs sur leur cinétique de cristallisation.

◇ MCP Inorganiques :

Les 10 sels hydrates présentés dans le Tableau 3-30 ont montré des comportements thermiques très différents. Quatre d'entre eux peuvent-être éliminés en raison de leur fusion incongruente péritectique qui entraîne une irréversibilité de la transformation de phase. En effet, le sulfate d'aluminium octadécahydrate, le sulfate d'aluminium potassium dodécahydrate, le sulfate de chrome potassium dodécahydrate et le sulfate d'ammonium aluminium dodécahydrate n'ont jamais recristallisé. Pour cette raison, la chaleur latente associée à leur transformation a été mesurée lors du 1^{er} cycle que l'échantillon a subi, lorsque celui-ci était encore sous une forme pulvérulente. Pour tous les autres sels, cette valeur a été mesurée lors du 2^{ème} cycle, lorsque l'échantillon formait dans le creuset un bloc solide.

Nom	Formule	T _{onset} Fusion [°C]	Chaleur Latente [kJ/kg]	T _{onset} Cristallisation [°C]	Origine	Remarque
Chlorure de Magnésium	MgCl ₂ .6H ₂ O	116 - 117	166	65 - 100	Carlo Erba (>98,5%) Chimie Import Développement (>97,5%)	Bon comportement
Hydroxyde de Strontium	Sr(OH) ₂ .8H ₂ O	86 - 88	369	40 - 85	Carlo Erba (>99%)	Assez bon comportement
Hydroxyde de Lithium	LiOH.H ₂ O	108 - 109	378	30 - 95	Alfa Aesar (>98%)	Assez bon comportement
Perchlorate de Lithium	LiClO ₄ .3H ₂ O	95 - 96	311	69 - 84	Alfa Aesar (>99%)	Bon comportement
Chlorure de Lithium	LiCl.H ₂ O	94 - 98	233*	86 - 93	Alfa Aesar (>99,95%)	Se dégrade rapidement
Sulfate de Chrome Potassium	CrK(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	81,8	240*	-	Alfa Aesar (>98,6%)	Aucune cristallisation
Sulfate de Zinc Ammonium	(NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ .6H ₂ O	123 - 128	222	25 - 80	Alfa Aesar (>71,5%)	Assez bon comportement
Sulfate d'Ammonium Aluminium	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	94 - 95	273*	-	Acros Organic (>99%) Molekula (>98,9%)	Aucune cristallisation
Sulfate d'Aluminium Potassium	KAl(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	91,4	255*	-	Alfa Aesar (>99,15%)	Aucune cristallisation
Sulfate d'Aluminium	Al ₂ (SO ₄) ₃ .16H ₂ O	110,1	224*	-	Sigma Aldrich (>99,7%)	Aucune cristallisation

Tableau 3-30 : Propriétés thermophysiques des MCP de type sels hydrates étudiés par DSC

Dans le cas des hydroxydes de strontium et lithium ou du sulfate de zinc ammonium hexahydrate, la diffusion de la phase liquide qui tend à réhydrater le sous-hydrate solide formé au chauffage est assez rapide, ce qui laisse envisager une application en tant que milieu de stockage thermique. Pour le chlorure de lithium monohydrate, en revanche, la dégradation du MCP est beaucoup plus rapide que la diffusion de la phase liquide dans le solide.

Enfin, le chlorure de magnésium hexahydrate et le perchlorate de lithium trihydrate présentent une fusion congruente qui fait d'eux de très bon candidats pour le stockage de l'énergie thermique. La cristallisation présente le phénomène de surfusion, qui est accentué par la petite taille des échantillons analysés. Pour s'affranchir de cet effet d'échelle, un calorimètre d'un nouveau genre a été conçu au laboratoire. Il fait l'objet du prochain chapitre. Les 2 derniers MCP (eutectiques de nitrates) seront présentés spécifiquement dans le chapitre V.

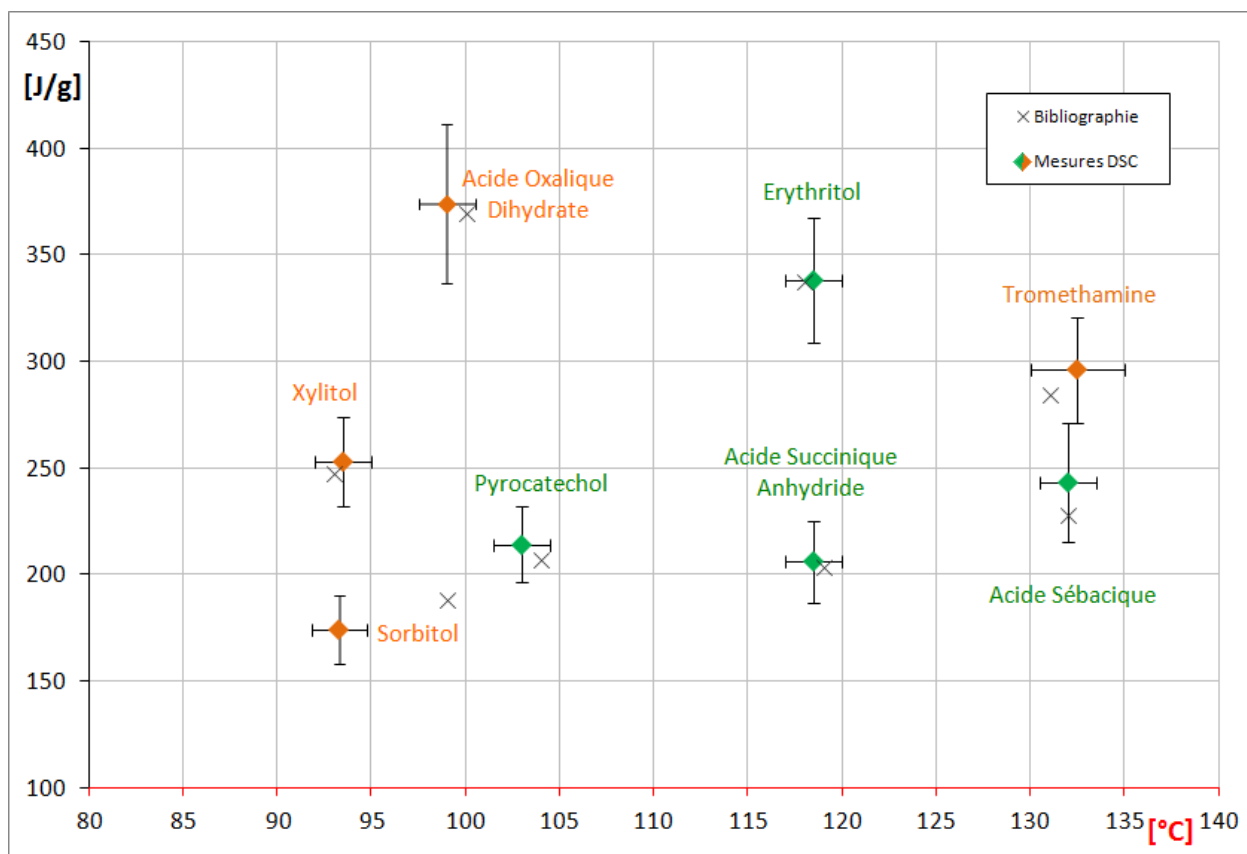


Figure 3-45 : Enthalpie massique et température de fusion des MCP organiques étudiés

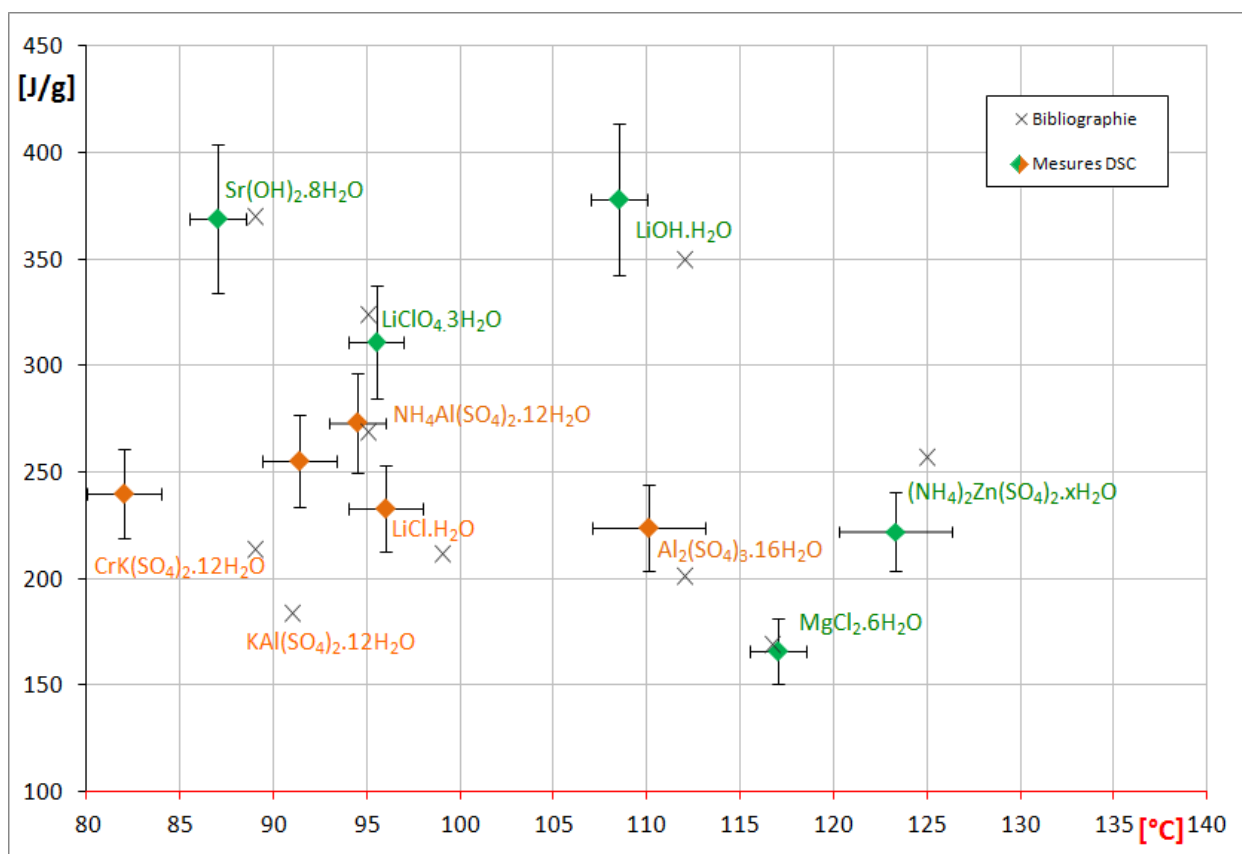


Figure 3-46 : Enthalpie massique et température de fusion des MCP inorganiques étudiés

Les Figures 3-45 et 3-46 montrent les écarts entre les valeurs d'enthalpies et températures de fusion mesurées au cours de cette étude par DSC et celles proposées dans la littérature. Ces écarts varient selon le MCP concerné et peuvent être attribués à une différence de pureté des échantillons ainsi qu'à des différences dans la procédure d'analyse et de son étalonnage.

Pour certains sels hydrates, ces écarts peuvent également être accentués par un taux d'hydratation ne correspondant pas exactement à celui escompté. Une analyse thermogravimétrique a permis de montrer que l'échantillon de sulfate d'aluminium octahydraté $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ était en réalité sous-hydraté, et ne contenait que 16 moles d'eau par mole de sel (*cf.* Annexe A).

Les MCP que nous envisageons pour une application industrielle de stockage de l'énergie thermique sont colorés en vert. Pourtant, à l'exception de l'acide sébacique, tous présentent un degré de surfusion assez important. Cette surfusion peut être due au faible volume des échantillons analysés en DSC, mais également être la conséquence de la grande pureté des échantillons.

LANE [12] a montré que la cristallisation de 80 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de grande pureté présente en moyenne une surfusion de 20°C. A contrario, les analyses menées sur 175 g de ce même sel de qualité commerciale par EL-SEBAII *et al.* [9] ont montré une surfusion quasi-nulle. Dans les deux cas, les procédures d'analyses et la qualité du sel hydraté ont donné des résultats très différents.

La conception d'un calorimètre *eXtra Large*, présenté dans le prochain chapitre, permet de s'affranchir en partie du problème lié au volume de l'échantillon. Cependant il convient d'étudier avec ce calorimètre à échelle semi-industrielle le comportement de matériaux de qualité technique, c'est-à-dire contenant leur lot d'impuretés pouvant favoriser la germination du MCP dans des conditions proches de celle attendues dans l'enceinte de stockage industrielle.

Plusieurs fabricants et distributeurs de produits chimiques ont ainsi été contactés afin d'obtenir des échantillons de qualité commerciale, pour que les MCP les plus prometteurs puissent directement être envisagés pour une encapsulation dans un prototype de cuve de stockage par chaleur latente (ordres de prix en Annexe B).

Parmi les MCP candidats, certains n'ont pas pu être obtenus dans les temps en quantité suffisante et avec une qualité moindre. Il s'agit du pyrocatechol, de l'acide sébacique et des hydrates d'hydroxyde de lithium, de perchlorate de lithium, et de sulfate de zinc ammonium. Ces matériaux n'ont donc pas pu être testés dans le calorimètre *XL*, par manque de disponibilité. En revanche, le xylitol, le sorbitol et le sulfate d'aluminium ammonium hydraté étaient disponibles en quantités suffisantes pour vérifier que leur absence de cristallisation en DSC ne soit pas uniquement la conséquence d'un volume de matériau trop faible.

Bibliographie du Chapitre III

- [1] SHARMA S.D., KITANO H., SAGARA K. Phase change materials for low temperature solar thermal applications. *Res. Rep. Fac. Eng. Mie Univ. Vol.29*: 31-64. (2004)
- [2] HAILLOT D., BAUER U., TAMME R. Thermal analysis of phase change materials in the temperature range 120-150°C. *Thermochimica Acta* 513: 49-59 (2011)
- [3] WASCHULL J., MÜLLER R., RÖMER S. Investigation of phase change materials for elevated temperatures. *Department of Applied New Technologies, Dresden, Germany.* (2009)
- [4] ZHANG Z.-Y., FRENKEL M., MARSH K.N., WILHOIT R.C. Thermodynamic properties of organic compounds and their mixtures. Subvolume A: Enthalpies of fusion and transition of organic compounds. *Springer-Verlag, Berlin*, (1996)
- [5] YAWS C.L. Chemical properties handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals. *The McGraw-Hill Companies, Inc. New York*. (1999)
- [6] CHABANON F. Contribution à l'étude physico-chimique du changement de phase de sels hydratés en vue de l'application au stockage de chaleur. *Thèse de Doctorat, Université de Nice*. (1979)
- [7] TALJA R.A., ROOS Y.H. Phase and state transition effects on dielectric, mechanical, and thermal properties of polyols. *Thermochimica Acta* 380: 109-121. (2001)
- [8] LOPES JESUS A.J., NUNES S.C.C., RAMOS SILVA M., MATOS BEJA A., REDINHA J.S. Erythritol: crystal growth from the melt. *International Journal of Pharmaceutics* 388: 129-135. (2010)
- [9] EL-SEBAII A.A., AL-HENITI S., AL-AGEL F., AL-GHAMDI A.A., AL-MARZOUKI F. One thousand thermal cycles of magnesium chloride hexahydrate as a promising PCM for indoor solar cooking. *Energy Conversion and Management* 52: 1771-1777. (2011)
- [10] Dinescu R., Preda M. Thermal decomposition of strontium hydroxide. *Journal of Thermal Analysis, Vol.5*: 465-473. (1973)
- [11] LE PARLOUËR P., LEGENDRE B. Matériaux de référence pour les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie et méthodes de mesure calorimétriques. *Revue Française de Métrologie n°1*: 19-26. (2005)
- [12] LANE G.A. Phase change materials for energy storage nucleation to prevent supercooling. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 27: 135-160. (1992)
- [13] P. SATRE, *communication privée*.

« Un comportement de foule survenant brutalement peut faire penser à la surfusion.
Les mentalités étaient prêtes et il a suffi d'un élément déclencheur
pour que tout s'embrase. »

[Hervé Bellut] *Extrait de l'éditorial de Janvier 2012 de BusCyclistes.org*

CHAPITRE IV

MESURES DU DEGRÉ DE SURFUSION

Sommaire

IV.1.	Conception du calorimètre « eXtra Large »	106
IV.2.	Matériaux testés	112
IV.2.1.	<i>Erythritol</i>	112
IV.2.2.	<i>Xylitol</i>	113
IV.2.3.	<i>Sorbitol</i>	115
IV.2.4.	<i>Acide Succinique Anhydride</i>	117
IV.2.5.	<i>Sulfate d'ammonium aluminium dodecahydrate</i>	118
IV.2.6.	<i>Hydroxyde de strontium octahydrate</i>	119
IV.2.7.	<i>Chlorure de magnésium hexahydrate</i>	121
IV.3.	Conclusions des essais calorimétriques « XL ».....	126

IV.1. Conception du calorimètre « eXtra Large »

Ce calorimètre « XL » a été développé afin de s'affranchir de certains effets d'échantillonnage observés lors de l'utilisation d'appareils de DSC classiques. En effet, les échantillons analysés dans les calorimètres commerciaux sont généralement contenus dans des creusets dont la taille excède rarement 200 μL . Ces petits volumes sont suffisants pour caractériser avec précision les variations d'enthalpies aux points de transition lors du chauffage d'un matériau, mais deviennent limitant lorsqu'on étudie le comportement de ces mêmes matériaux au refroidissement, principalement à cause du phénomène de surfusion (cf. II.1.3).

Lors de la cristallisation, des retards à la germination de la phase solide sont observés. Si la croissance de la phase solide est souvent gouvernée par les phénomènes de diffusions thermique et massique, la germination dépend principalement de phénomènes d'interface. La taille de l'échantillon, la présence d'impuretés dans le MCP analysé, la nature, la forme et l'état de surface du conteneur influencent beaucoup les premiers stades de la transformation au refroidissement.

Les phénomènes observés à l'échelle de l'échantillon DSC ne sont alors que peu représentatifs des phénomènes apparaissant dans un ensemble plus volumineux de type industriel. L'utilisation du calorimètre XL permet aux cinétiques de germination et de croissance ainsi qu'au transfert thermique d'être plus proches de ceux attendus dans l'enceinte industrielle. Par conséquent, les températures *onset* de cristallisation mesurées à l'aide de ce dispositif sont plus significatives pour notre application de stockage de l'énergie que celles obtenues par la DSC classique.

En accord avec la société SAED il a été décidé de mettre au point un nouveau calorimètre adapté à l'étude de la surfusion de MCP encapsulés dans des volumes de plus d'un demi-litre.

❖ Description de l'invention

Notre calorimètre XL, reprend le principe de la calorimétrie différentielle classique. Les creusets sont remplacés par des capsules cylindriques en aluminium d'un volume utile de 0,565 L, dont les extrémités sont usinées sur 2 cm pour accueillir des bouchons munis de joints d'étanchéité (Figure 4-1). Chacune d'elles est instrumentée à l'aide d'un thermocouple¹ de type K qui réalise un « tour mort » autour de la capsule et d'un fluxmètre² fixé sous la capsule à l'aide d'un ruban adhésif en aluminium (voir Figure 4-2).

¹ Toutes les sondes sont chemisées en Inconel 600, déformables et étalonnées > www.prosensor.com

² De dimensions 10x100 mm et de sensibilité linéaire comprise entre 4 et 6 $\mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$ > www.capttec.fr

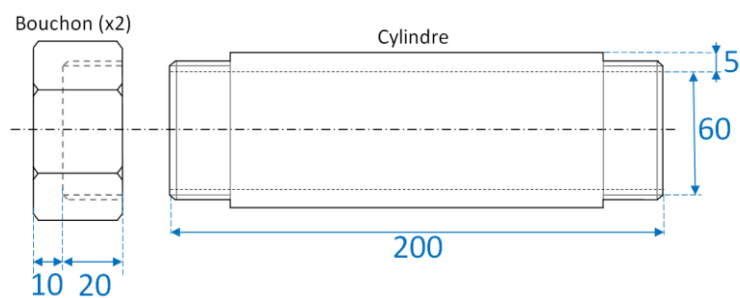


Figure 4-1 : Schéma et vue d'une capsule en aluminium pour l'étude des MCP dans le calorimètre XL (côtes en mm)

La source de chauffage est un bain thermostaté composé d'une quarantaine de litres d'un fluide de transferts thermiques à base d'huile minérale¹, contenue dans un bac en acier aux dimensions de 65 x 53 x 20 cm et chauffée par 2 thermoplongeurs de 2 kW chacun pilotés par un régulateur de type PID.

Une pompe hydraulique assure la circulation du fluide pour réaliser une bonne homogénéité de la température du bain et des échanges thermiques corrects entre le bain et les capsules.

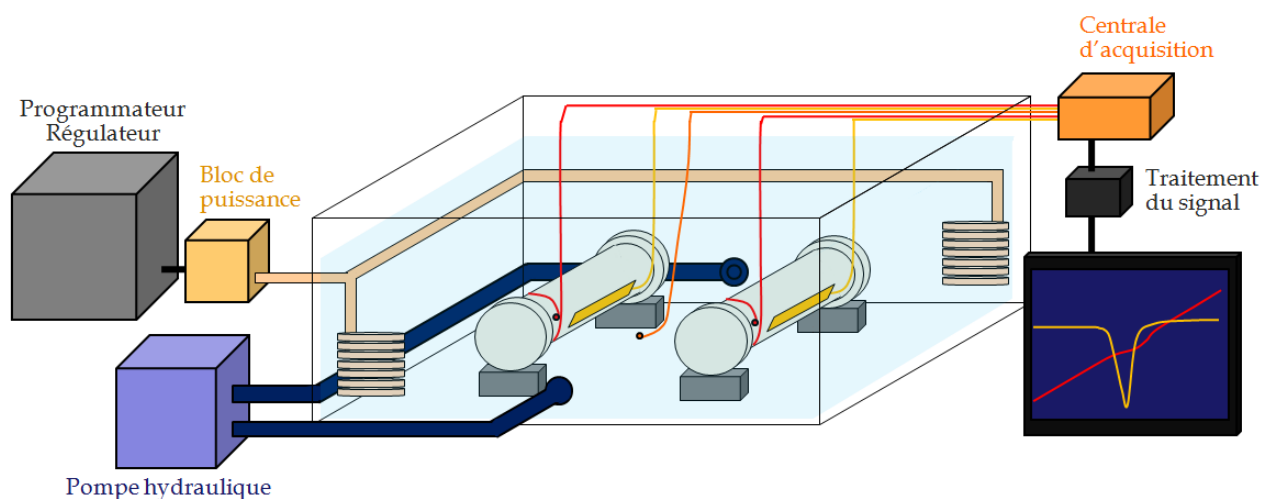
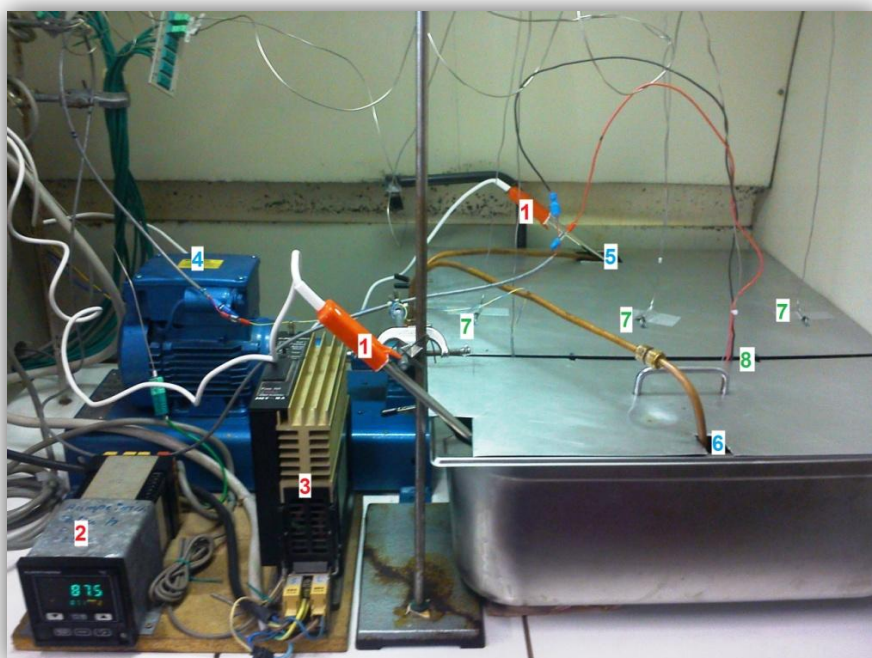


Figure 4-2 : Schéma du Calorimètre XL développé au laboratoire

Une fois les capsules plongées dans le bain, le bac est recouvert par une tôle en acier afin de limiter à la fois les pertes thermiques du bain et l'évaporation du fluide de transferts thermiques (Figure 4-3). Les thermocouples et fluxmètres sont reliés à une carte d'acquisition² dont la période d'enregistrement est réglée à 30 secondes.

¹ Fluide Paratherm NF > www.paratherm.com

² Modèle Keithley 7700, couplée au multimètre Keithley 2700 > www.keithley.fr



- 1** : Thermoplongeurs 2 000 W
- 2** : Régulateur PID Eurotherm 818
- 3** : Bloc de puissance
- 4** : Pompe hydraulique à engrenage
- 5** : Aspiration du fluide du bain
- 6** : Refoulement du fluide du bain
- 7** : Thermocouples dans le bain
- 8** : Thermocouple et fluxmètre d'une capsule Échantillon

Figure 4-3 : Vue du calorimètre XL utilisé pour l'étude de la surfusion des MCP candidats.

L'homogénéité du bain est jugée satisfaisante par rapport à l'échelle du calorimètre, puisque des écarts de moins d'un degré sont observés entre les températures relevées par 5 thermocouples dispersés dans le bain. Les paramètres du régulateur PID sont ajustés pour suivre au mieux la consigne du cycle chauffage-refroidissement, en tenant compte de l'inertie thermique du bain. La Figure 4-4 présente la position des thermocouples de contrôle de la température du bain par rapport aux capsules, ainsi que le type de signal obtenu pour un cycle *chauffage-palier-refroidissement* classique (rampes à 6°C/h).

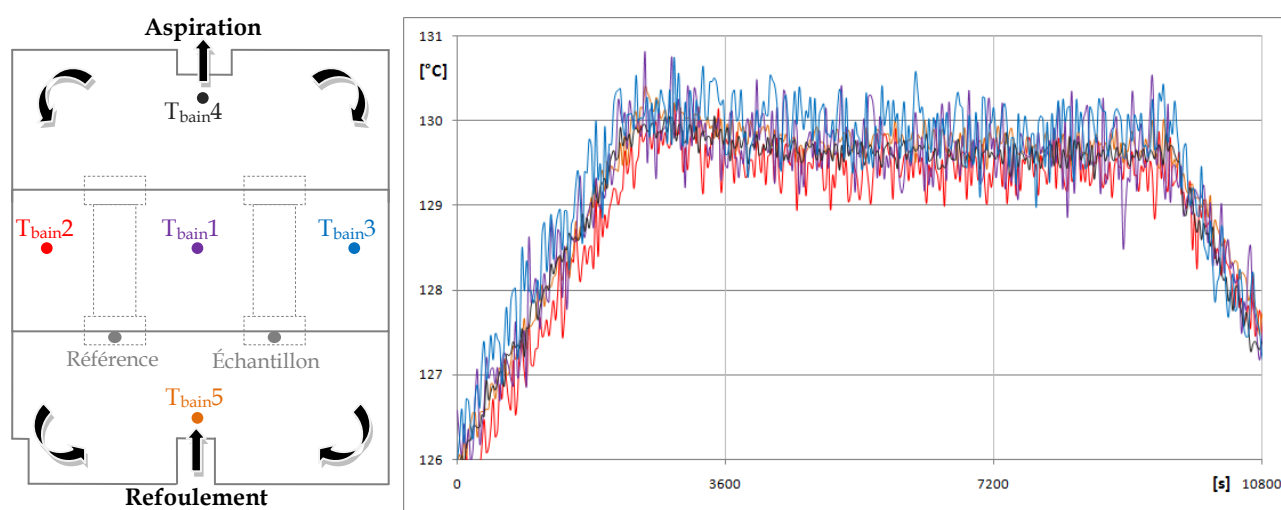


Figure 4-4 : Position des thermocouples dans le bain (vue de dessus) et signal obtenu pour un palier à 130°C

Une fois l'homogénéité du bain vérifiée, les thermocouples $T_{\text{bain}4}$ et $T_{\text{bain}5}$ sont déconnectés. La capsule *Référence* est remplie du même fluide de transferts thermiques que celui du bain (475 g de fluide Paratherm NF) et joue le rôle de corps témoin inerte. La capsule *Échantillon* contient le MCP à analyser.

Le cycle de chauffage-refroidissement est toujours programmé de la même façon : une première étape consiste à chauffer rapidement l'enceinte (à 100°C/h), jusqu'à une température environ 20°C inférieure au point de fusion du MCP. Après un court palier de 0,5 h qui permet à la température du bain de se stabiliser (suite au léger dépassement de la consigne dû aux réglages du PID), un lent chauffage est effectué correspondant au processus de charge du stockage. Il est ensuite possible de fixer un « palier chaud » pour s'assurer que le MCP est entièrement fondu avant d'amorcer le refroidissement, qui simule la phase de déstockage de l'énergie thermique.

La Figure 4-5 représente les signaux bruts issus de l'acquisition. Pour améliorer le rapport signal / bruit des tensions mesurées aux bornes des fluxmètres, le signal est filtré numériquement en réalisant pour chaque nouvelle mesure une moyenne sur les 10 dernières valeurs. Ce type de filtre crée artificiellement un retard dans l'enregistrement (< 1 min) qui reste ici négligeable compte tenu de la cinétique observée. Le thermogramme type (Figure 4-6) représente la différence des flux (Échantillon-fluide) - (Référence-fluide) comme pour un calorimètre différentiel classique.

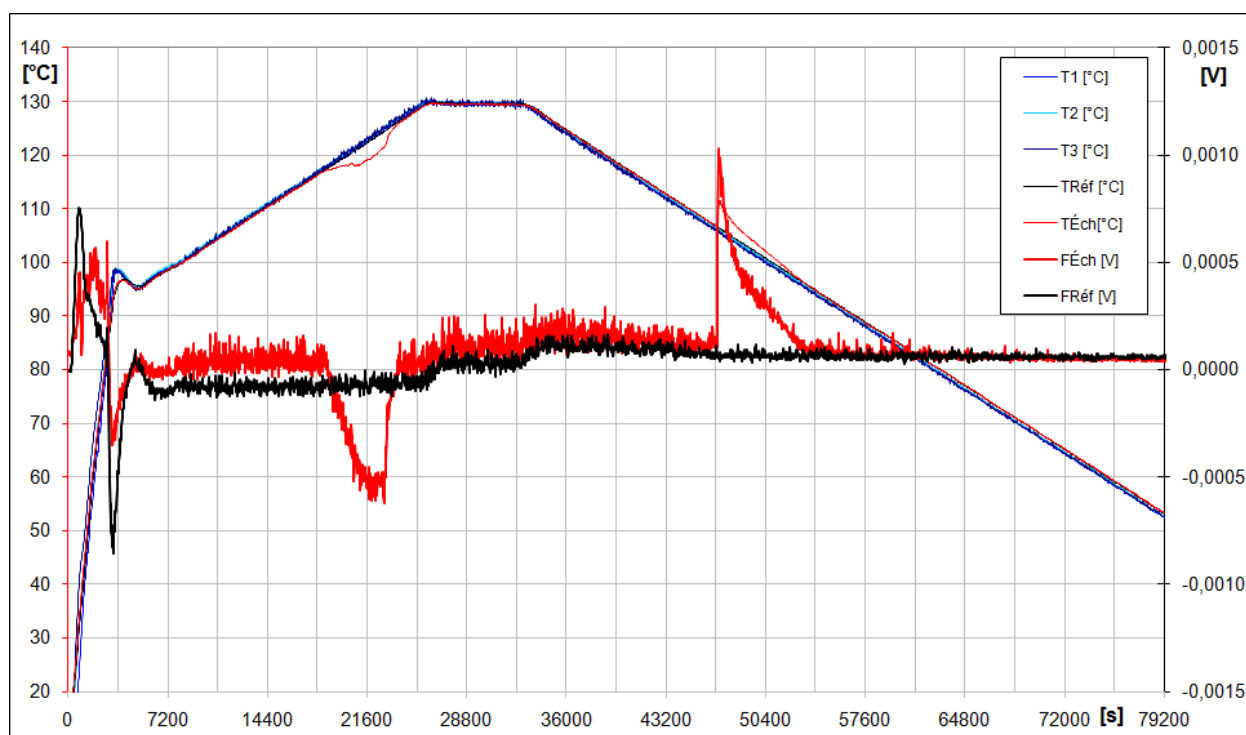


Figure 4-5 : Signaux bruts enregistrés par le calorimètre « XL » lors d'un cycle effectué sur 469 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Les fluctuations observées pendant les deux premières heures de l'expérience sont attribuées aux brusques variations de la consigne thermique appliquée au bain lors du préchauffage. Ce type d'anomalies, purement dû à la conduite de l'expérimentation et maîtrisé, s'observe également avec les appareils classiques de DSC. Il ne sera plus tenu compte de ces accidents sur les thermogrammes présentés ultérieurement, où ils seront le cas échéant masqués.

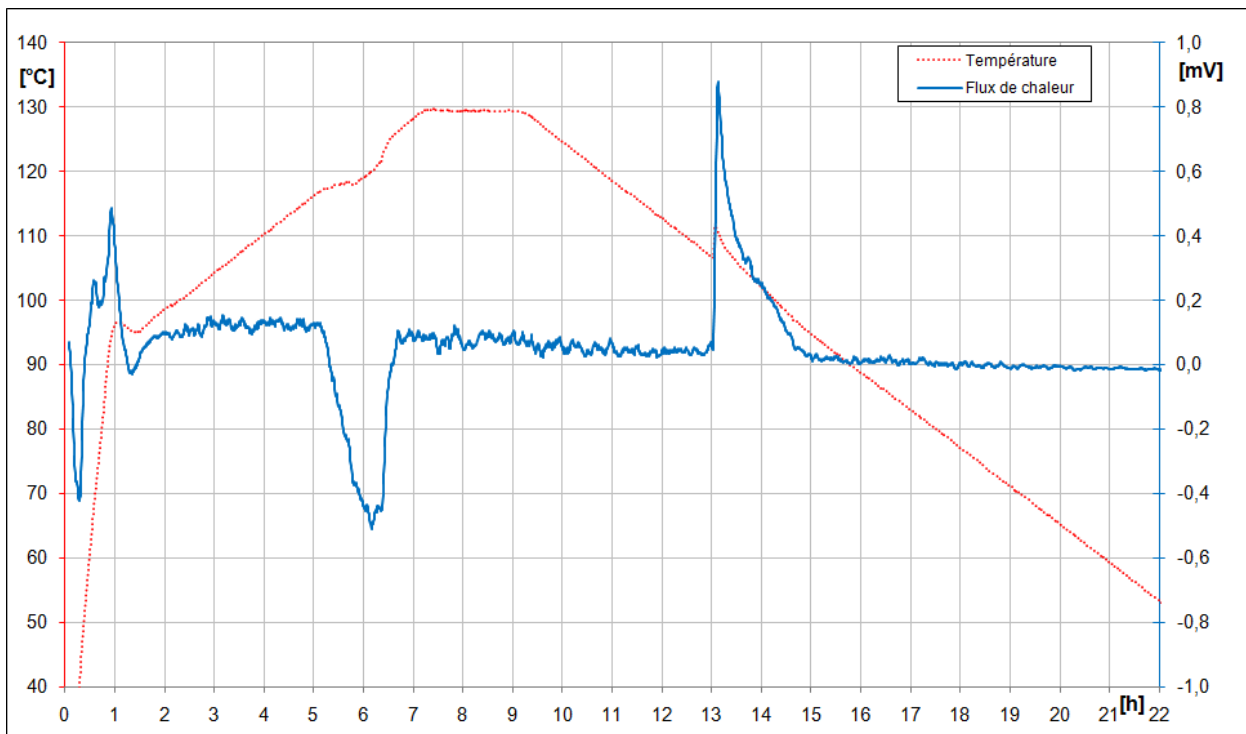


Figure 4-6 : Thermogramme obtenu à l'aide du calorimètre « XL » pour un échantillon de 469 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

❖ Limites de l'invention

Bien que ce calorimètre est mieux adapté qu'un DSC classique pour déterminer la température de cristallisation d'un MCP de qualité technique conditionné dans de grands volumes, il possède certaines limites :

- Les capsules ont été usinées dans le but de n'accueillir qu'un seul fluxmètre (en raison de leur coût élevé, ~200 €) et un seul thermocouple (suffisant pour le suivi de la température). Ceux-ci sont disposés sous la capsule lorsque celle-ci est couchée dans le bain (Figure 4-7). La mesure du flux de chaleur n'est réalisée qu'au travers d'une surface de 10 cm^2 , alors que la surface extérieure du corps cylindrique de la capsule est de 440 cm^2 (hors bouchons).

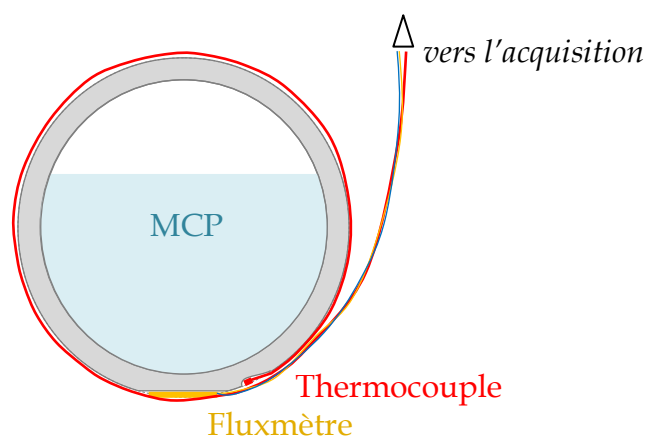


Figure 4-7 : Section d'une capsule instrumentée partiellement remplie de MCP liquide

- Comme le montre la Figure 4-7, le MCP fondu n'occupe pas l'intégralité du volume utile de la capsule. En effet, pour des raisons pratiques et économiques, le MCP est inséré dans la capsule à l'état solide, sous forme de poudre ou parfois de petits flocons. Ce n'est qu'après le premier cycle de fusion-cristallisation qu'il forme un bloc compact dans la capsule.
- L'étalonnage en énergie de ce calorimètre n'a pas été effectué, car il aurait nécessité de trop grandes quantités de matériaux étalons de grande pureté, et n'aurait pas apporté une meilleure précision sur la mesure des enthalpies de fusion que la DSC. Pour cette raison, les signaux issus des fluxmètres sont exprimés en mV, et non en W. Dans notre application, ce calorimètre n'a pas la vocation de confirmer l'enthalpie massique d'un MCP, mais bien de renseigner sur sa gamme de températures de cristallisation, pour des vitesses de refroidissement assez lentes et des quantités importantes de matière.
- Enfin, les capsules ont été dessinées avec la possibilité d'ouverture, de vidange, et de réutilisation pour divers matériaux. Les joints d'étanchéité utilisés dans les expérimentations qui vont suivre ont généralement bien remplis leur rôle sauf dans quelques rares cas. Dans une utilisation industrielle, les contenants devraient à priori être scellés par soudure.

Le calorimètre a fait l'objet d'un dépôt de brevet qui appartient à l'Université du Sud Toulon-Var, dont la figure 4-8 est extraite.

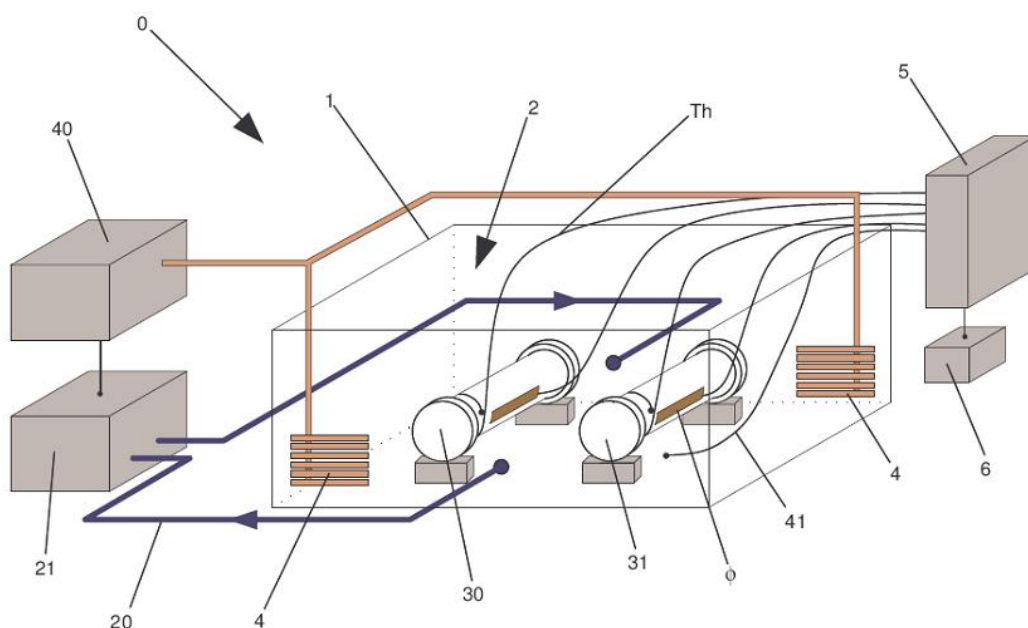


Figure 4-8 : Figure extraite du brevet n°FR11/61031 déposé le 01/12/11

F. ROGET, C. FAVOTTO, J. ROGEZ, P. SATRE. Dispositif et procédé d'analyse thermique pour échantillons de volumes importants pour la caractérisation thermodynamique de matériaux à changement de phase.
Brevet n°11/61031 (déposé le 01/12/2011 par l'USTV).

IV.2. Matériaux testés

IV.2.1. Erythritol

Une capsule du calorimètre XL est remplie avec 488 g d'érythritol sous forme de poudre, provenant de Mitsubishi-Kagaku Foods Corporation, d'une pureté >98%.

Une analyse par DSC classique montre que l'échantillon présente une forte surfusion. Sa température moyenne de cristallisation sur les essais effectués est de 35°C, alors que la fusion se produit autour de 118°C (cf. Figure 3-21).

Dans le calorimètre XL, les rampes de chauffage et de refroidissement sont effectuées à des vitesses de 6°C/heure. Le premier cycle effectué sur l'échantillon d'érythritol, présenté sur la Figure 4-8, montre que la surfusion du matériau est réduite par l'effet de volume. La cristallisation est amorcée alors que la température de la capsule est de 58,3°C.

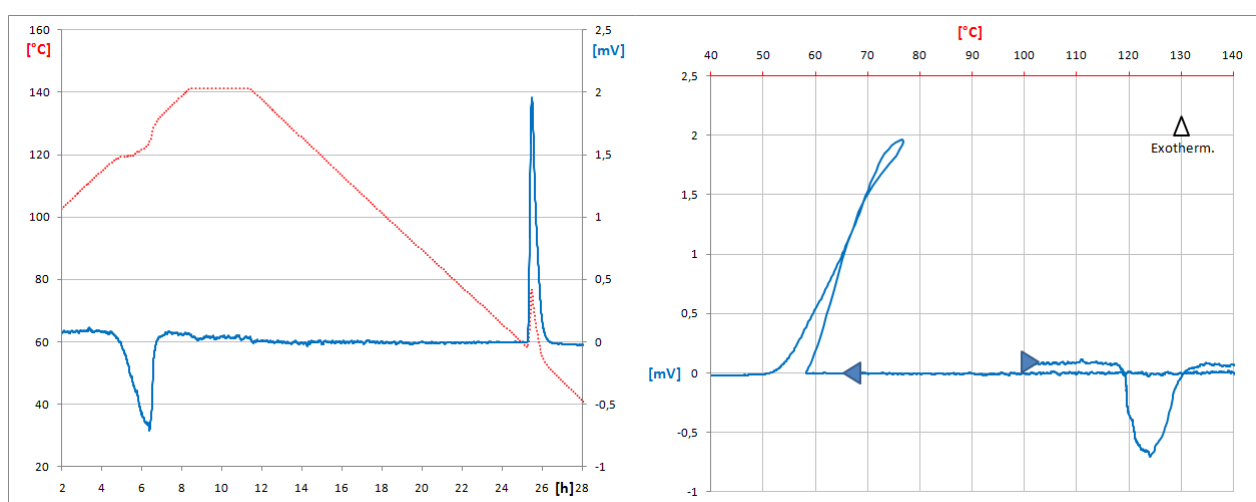


Figure 4-9 : 1^{er} cycle à 6°C/h pour un échantillon de 488 g d'Erythritol

Les cycles suivants confirment que l'augmentation du volume d'érythritol et la diminution de la vitesse de refroidissement augmentent la probabilité de germination du MCP (Figure 4-10). La température moyenne de cristallisation sur les 5 premiers cycles est, dans ces conditions, de 60,9°C (Tableau 4-1).

	Tfusion [°C]	Tcristallisation [°C]
1 ^{er} cycle	118,1	58,3
2 ^{ème} cycle	118,7	62,6
3 ^{ème} cycle	118,6	66,8
4 ^{ème} cycle	118,9	56,1
5 ^{ème} cycle	118,5	60,5
Moyenne	118,5	60,9

Tableau 4-1 : Températures de fusion et cristallisation de l'Erythritol au cours des différents cycles

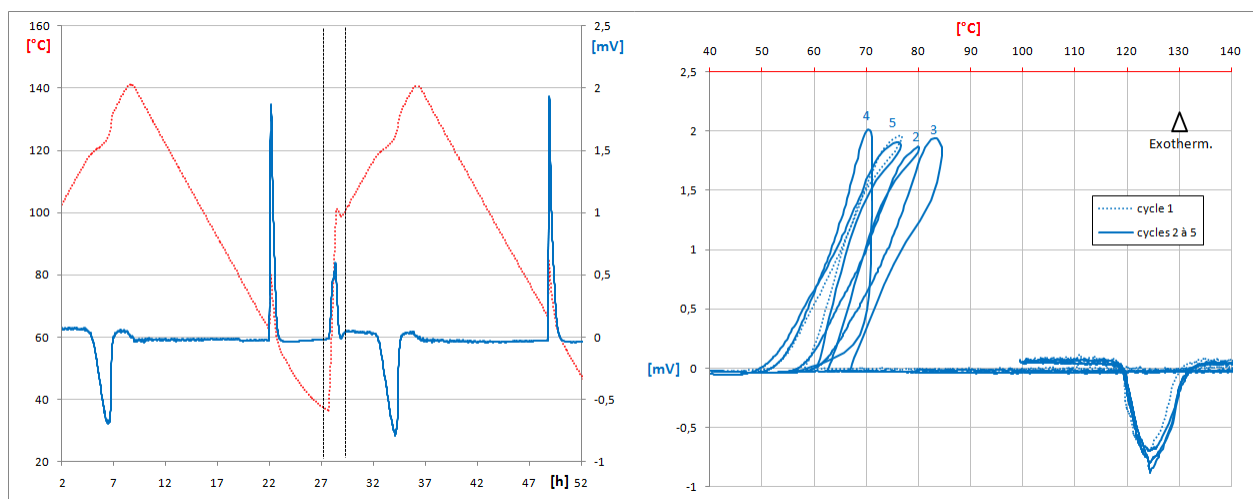


Figure 4-10 : 5 cycles à 6°C/h pour un échantillon de 488 g d'Erythritol

Ces essais ont permis de confirmer l'importance de l'échelle à laquelle se place l'observateur lorsqu'il s'interroge sur le degré de surfusion d'un MCP. En analysant l'érythritol dans des conditions proches de celles envisagées pour l'encapsulation industrielle, on observe que celui-ci cristallise plus facilement et restitue donc l'énergie emmagasinée à un niveau de température supérieur que dans l'expérimentation DSC.

Cette diminution du degré de surfusion n'est toutefois pas suffisante pour assurer une bonne restitution de l'énergie en vue d'une utilisation pour un convertisseur thermodynamique (cycle de Rankine, de Stirling, etc.). Il reste près de 60°C entre la fusion de l'érythritol et sa cristallisation.

Il existe des solutions pour réduire cette surfusion ou la contrôler. Face au potentiel de stockage de l'érythritol – en théorie jusqu'à 139 kWh de chaleur latente par m³ de solide –, il a été décidé d'envisager ces différentes solutions. Elles sont présentées dans le chapitre V de ce manuscrit, consacré à l'étude des polyols.

IV.2.2. Xylitol

L'analyse par DSC classique a montré que l'échantillon ne présente pas de cristallisation, même à température ambiante. Pour tester l'effet de l'augmentation des sites potentiels de germination, une capsule du calorimètre XL est remplie avec 497 g de xylitol sous forme de poudre provenant de Molekula, d'une pureté >99,9%.

Lors du premier cycle, la fusion s'amorce vers 93°C, aucune cristallisation n'est observée au cours du refroidissement (Figure 4-11). Le MCP reste dans l'état liquide surfondu, et ce, même après 100 heures à température ambiante (~20°C).

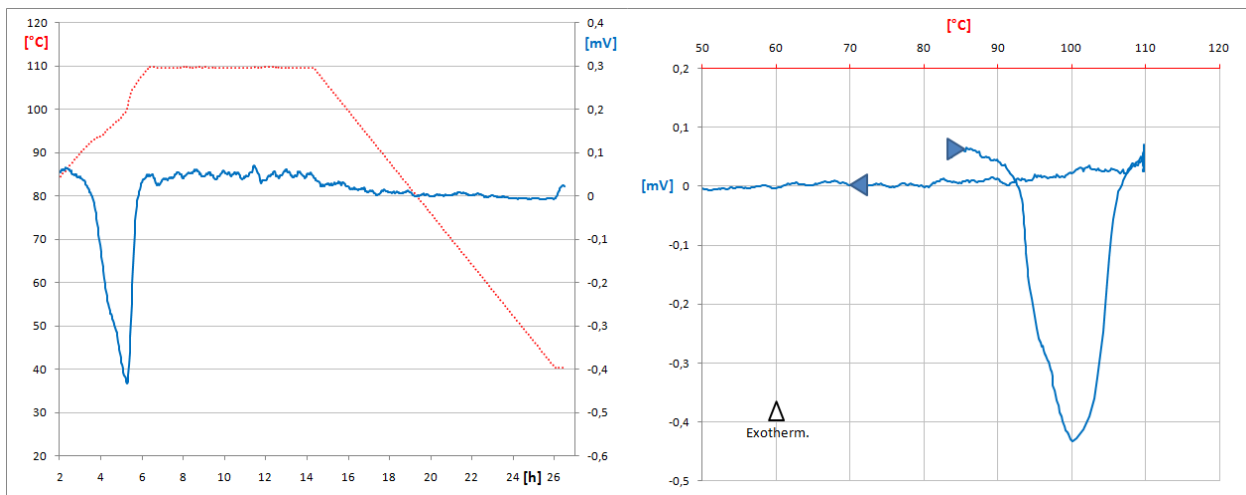


Figure 4-11 : 1^{er} cycle à 6°C/h pour un échantillon de 497 g de Xylitol

Ce comportement se reproduit sur deux autres essais dans les mêmes conditions. La solidification du MCP surfondu n'a pu être réalisée que par ensemencement cristallin avec du xylitol solide à l'intérieur de la capsule.

La Figure 4-12 montre le 2^{ème} cycle d'analyse, après un ajout de 130 g de xylitol pulvérulent dans la capsule, et un repos de 14 jours à température ambiante pour assurer l'entière solidification du MCP.

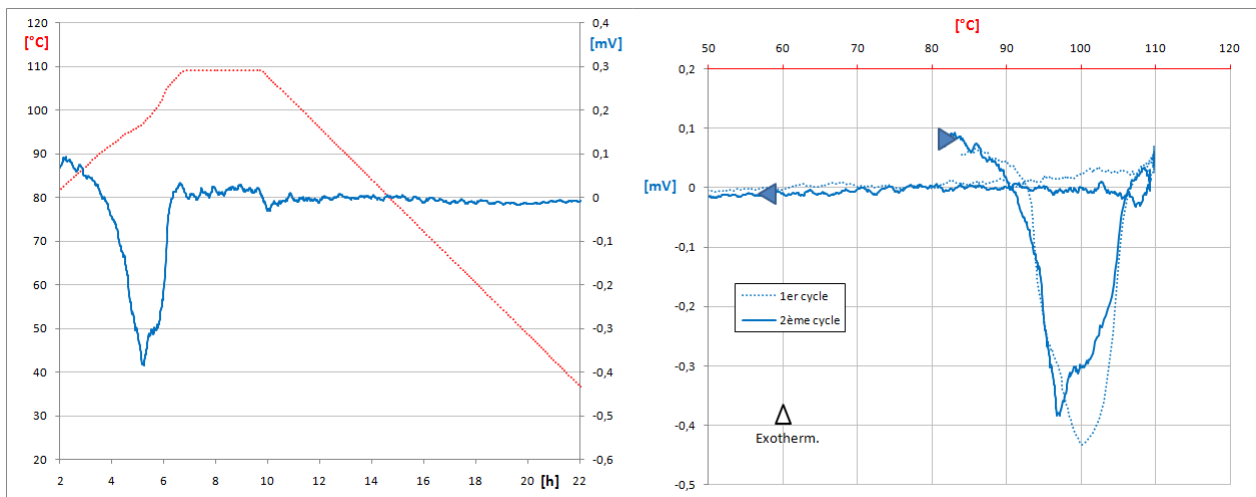


Figure 4-12 : 2^{ème} cycle à 6°C/h pour un échantillon de 627 g de Xylitol

L'aire du pic de fusion, qui est proportionnelle à l'énergie fournie à la capsule pour fondre le solide, est moins importante que lors de la 1^{ère} analyse qui comportait moins de matière car la conductivité thermique au cœur du MCP est meilleure dans le 2nd cycle, lorsque le xylitol forme un bloc solide, que lorsqu'il est sous la forme de poudre.

Le degré de surfusion de ce polyol est donc supérieur à 70°C, même pour de grands volumes et de faibles vitesses de refroidissement. Ce phénomène est analysé plus en détail dans le chapitre V.

IV.2.3. Sorbitol

Une capsule du calorimètre XL est remplie avec 334 g de sorbitol sous forme de poudre très fine provenant de Molekula et d'une pureté >98,3%. La 1^{ère} fusion de ce matériau est très diffuse, en raison d'une mauvaise conductivité thermique de la chaleur dans la poudre.

La Figure 4-13 présente les signaux obtenus lors de ce 1^{er} cycle thermique. La fusion se produit vers 93°C mais son amplitude reste relativement faible. Durant le chauffage, la température de la capsule reste très proche de celle du bain, ce qui confirme la faiblesse des échanges thermiques. Aucune cristallisation du MCP n'est observée au cours du refroidissement.

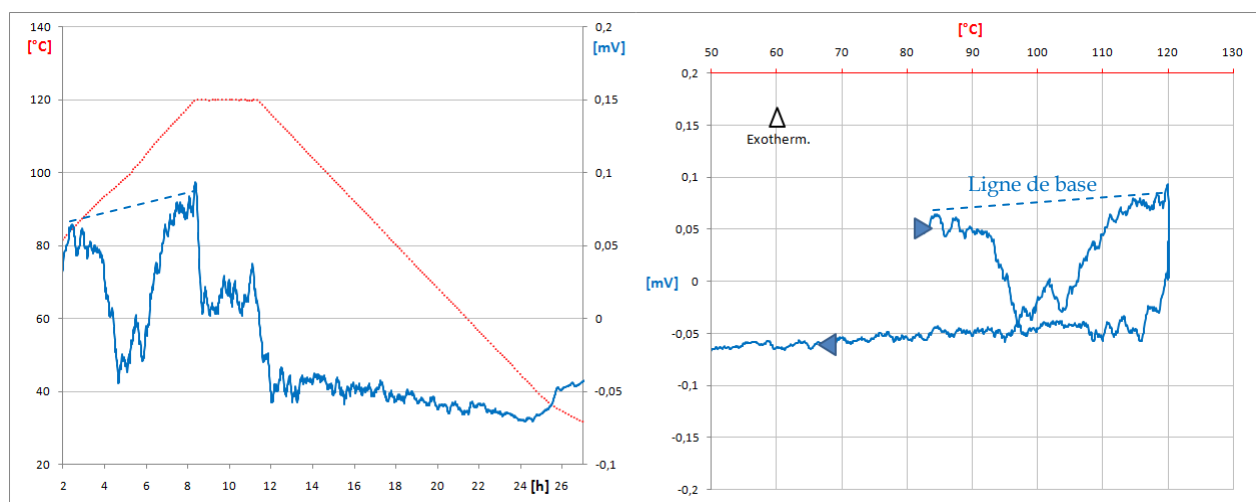


Figure 4-13 : 1^{er} cycle à 6°C/h pour un échantillon de 334 g de sorbitol

Après un maintien de 120 heures à une température proche de 17°C, un 2nd cycle est réalisé (Figure 4-14). Aucune fusion n'est observée, confirmant que le sorbitol est resté à l'état de liquide surfondu.

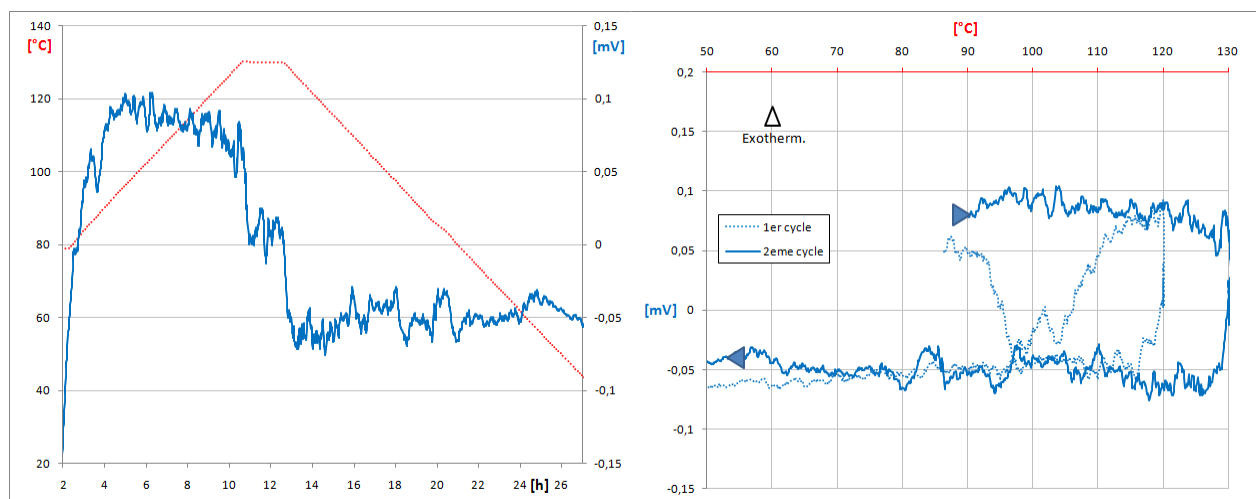


Figure 4-14 : 2nd cycle à 6°C/h pour le même échantillon de 334 g de sorbitol

À l'ouverture de la capsule, on constate la grande viscosité du sorbitol surfondu (Figure 4-15). Cette propriété est responsable de la difficulté à cristalliser. En effet, la viscosité du milieu limite le mouvement moléculaire et peut donc retarder ou inhiber la formation de structures cristallines ordonnées. Après agitation à température ambiante, le sorbitol cristallise. En raison de la viscosité élevée, l'évolution du front de cristallisation est très lente, en dépit du fort degré de surfusion.



Figure 4-15 : Viscosité du sorbitol surfondu

IV.2.4. Acide Succinique Anhydride

Les essais réalisés en DSC sur un échantillon d'acide succinique distribué par Univar (>99,4%) ont permis de montrer la bonne cyclabilité de ce MCP, qui accumule une énergie de 189 J/g pour une température de fusion proche de 120°C. Le test de cyclage a permis de montrer que la température la plus probable de cristallisation dans les creusets DSC se situait autour de 60°C, bien que ce phénomène puisse se produire de façon assez régulière à des températures plus élevées (cf. Figure 3-13).

La capsule *Référence* du calorimètre XL est remplie par 365 g d'acide succinique sous forme pulvérulente. Le 1^{er} cycle présenté par la Figure 4-16 montre que la fusion s'amorce effectivement à 120°C, tandis que la cristallisation apparaît à 110 °C.

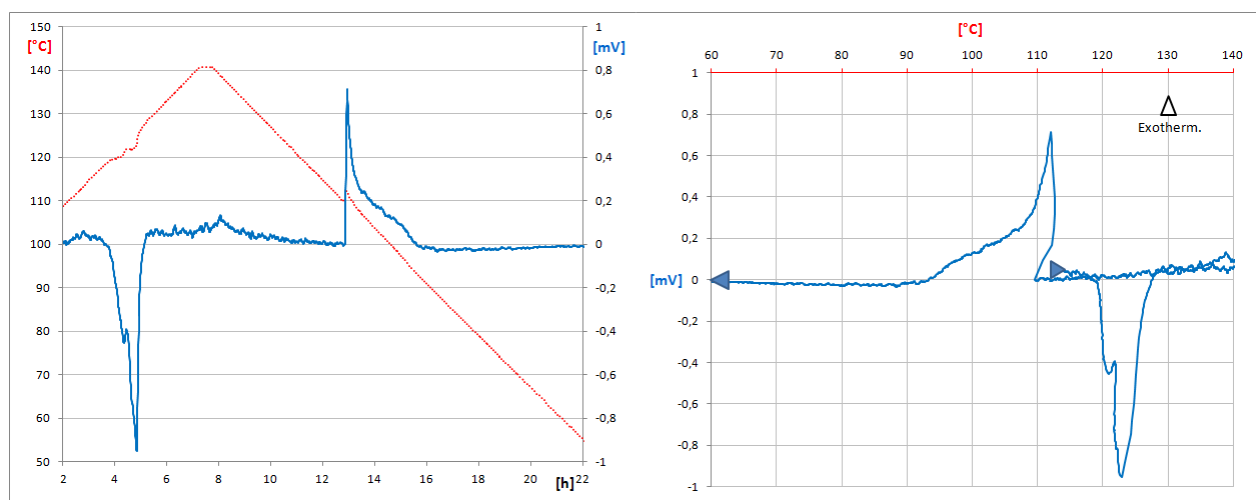


Figure 4-16 : 1^{er} cycle à 6°C/h pour un échantillon de 365 g d'Acide Succinique Anhydride

Une dizaine de cycles sont réalisés à la même vitesse de 6°C/h sur le même échantillon. La Figure 4-17 montre que le transfert thermique lors de la fusion est alors différent de celui du 1^{er} cycle, mais reste reproductible à partir du second.

Au refroidissement, on retrouve le caractère aléatoire de la cristallisation, avec des températures de germination qui varient entre 99°C et 110°C. Le Tableau 4-2 présente les températures relevées sur la paroi de la capsule au moment où le fluxmètre capte l'effet exothermique de la cristallisation.

Tcristallisation [°C]		Tcristallisation [°C]	
1 ^{er} cycle	109,6	6 ^{ème} cycle	98,6
2 ^{ème} cycle	103,9	7 ^{ème} cycle	106,3
3 ^{ème} cycle	109,0	8 ^{ème} cycle	101,7
4 ^{ème} cycle	108,7	9 ^{ème} cycle	110,2
5 ^{ème} cycle	107,0	10 ^{ème} cycle	102,1
Moyenne		105,7	

Tableau 4-2 : Températures de cristallisation de l'Acide Succinique Anhydride au cours des différents cycles

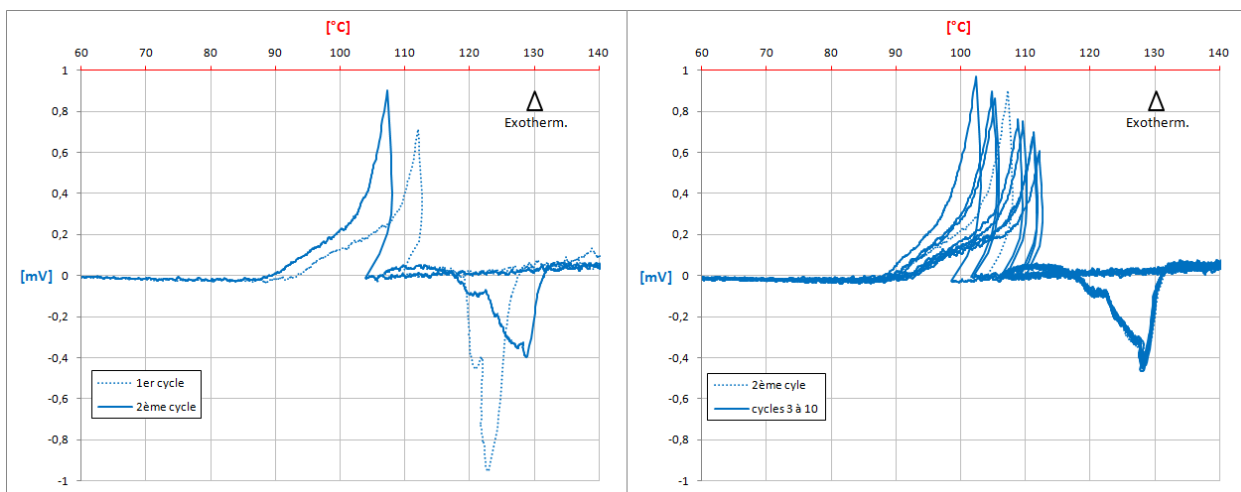


Figure 4-17 : 10 cycles à 6°C/h pour le même échantillon de 488 g d'Acide Succinique Anhydride

Dans ces conditions, l'acide succinique présente un degré de surfusion moyen de 14,3°C. Cet écart n'est pas sans conséquence pour le rendement d'une centrale thermodynamique solaire. Toutefois, avec une chaleur latente de 82 kWh/m³ solide et une bonne cyclabilité, l'acide succinique anhydre peut prétendre à des applications de stockage de l'énergie thermique.

IV.2.5. Sulfate d'ammonium aluminium dodecahydrate

Les essais par DSC classique ont permis de montrer que parmi les 5 sulfates étudiés, seul le sulfate d'ammonium-zinc présentait une transition solide-liquide réversible. Les démarches auprès de fournisseurs et distributeurs de produits chimiques industriels n'ont pas permis d'obtenir une quantité suffisante de ce MCP en qualité technique pour des essais dans le calorimètre XL. En revanche, le sulfate d'ammonium-aluminium était disponible à un prix acceptable.

Bien que ce sel hydraté n'ait présenté aucune cristallisation en DSC, il a été décidé de le tester dans le calorimètre XL, pour observer l'éventuelle influence d'un volume plus conséquent sur la fusion non congruente d'un sel hydrate.

Une capsule du calorimètre XL a donc été remplie par 569 g de $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, fourni par Molekula d'une pureté >98,9%. Au 1^{er} cycle, le composé refroidi jusqu'à la température ambiante ne restitue pas l'énergie (Figure 4-19). Après 14 jours à cette température, un 2nd cycle est réalisé, mais aucune transformation n'est détectée. A l'ouverture de la capsule, l'échantillon est sous la forme d'un bloc solide humide. L'échantillon initial pulvérulent a donc bien fondu lors du 1^{er} cycle, mais après la fusion incongruente les phases saline et aqueuse sont restées disjointes (Figure 4-18).

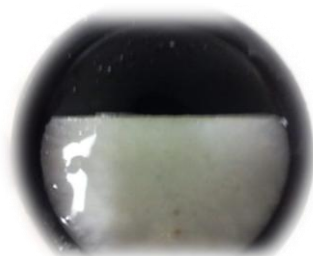


Figure 4-18 : Vue d'une extrémité de la capsule ouverte après l'essai dans le calorimètre XL.

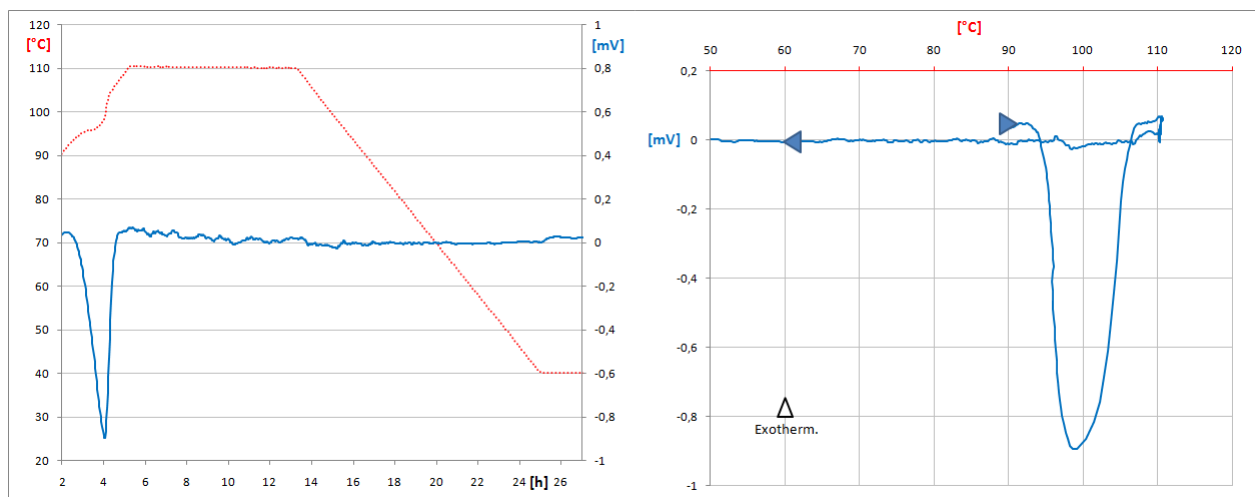


Figure 4-19 : 1^{er} cycle à 6°C/h pour un échantillon de 569 g de $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

IV.2.6. Hydroxyde de strontium octahydrate

Les essais par DSC ont montré que le mécanisme de solidification péritectique mettait en jeu la lente diffusion de l'eau.

L'échantillon analysé dans le calorimètre XL est produit par Fox Chemicals et distribué par Carlo Erba, de pureté >99%. Une capsule de 535 g de MCP est plongée dans le bain et soumise au cycle thermique à 6°C/h. La fusion, qui s'amorce vers 86°C, s'étend jusqu'à 110°C, tandis que la cristallisation s'effectue entre 74 et 60°C (Figure 4-20).

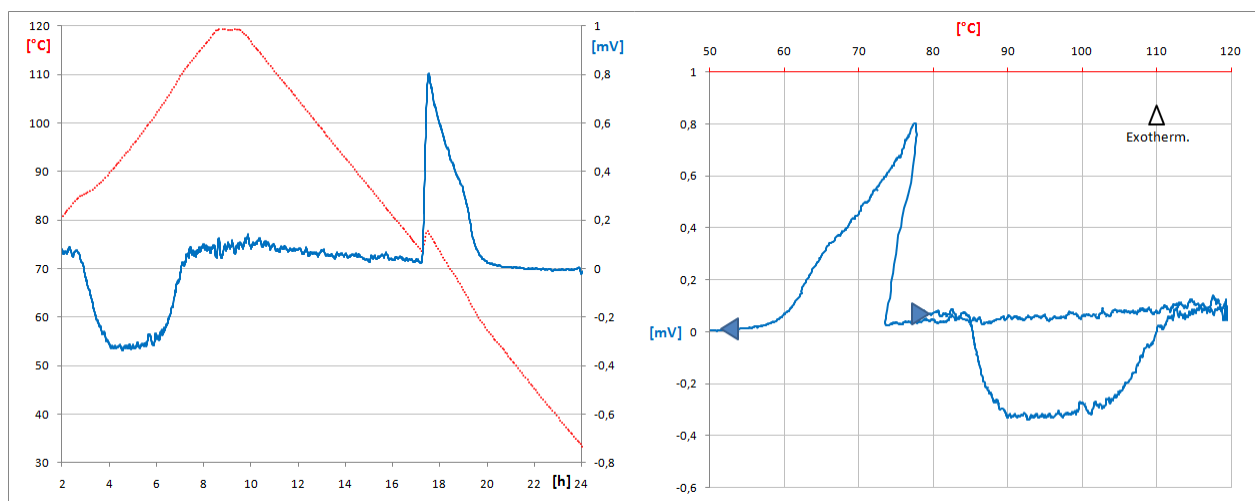


Figure 4-20 : 1^{er} cycle à 6°C/h pour un échantillon de 535 g de $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Durant les trois cycles consécutifs on observe, comme en DSC, une lente diminution de l'aire des pics endothermiques de fusion et exothermiques de cristallisation. L'énergie absorbée diminue donc au cours des cycles successifs, comme l'illustre la Figure 4-21.

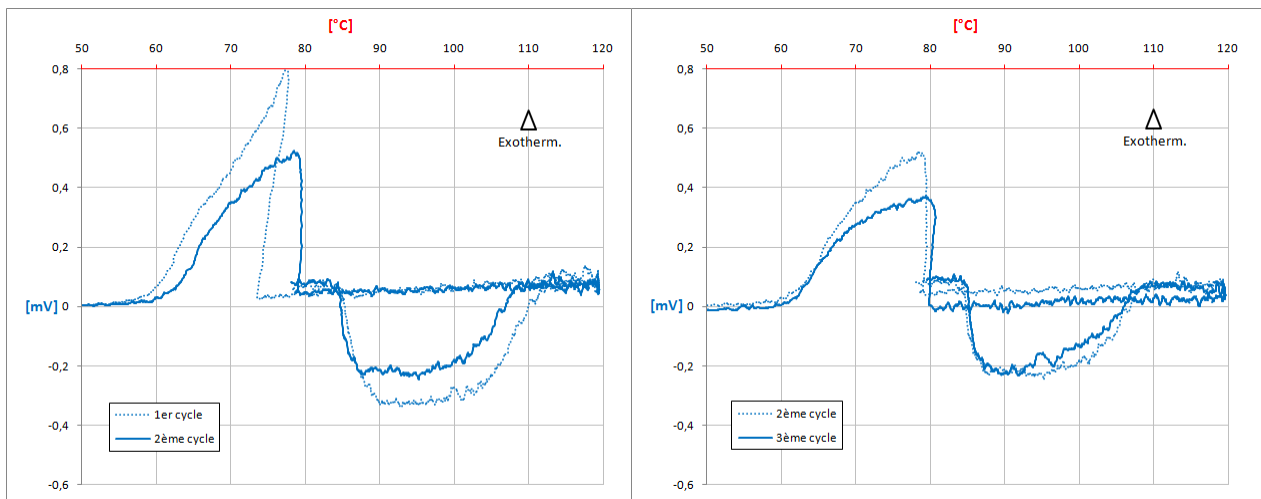


Figure 4-21 : 2^{ème} et 3^{ème} cycle à 6°C/h pour le même échantillon de 535 g de $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Bien que ce calorimètre XL n'ait pas été étalonné en énergie, il est possible d'intégrer l'aire de ce pic comme en DSC, pour obtenir une valeur (exprimée en Vs) proportionnelle à l'énergie absorbée. Le coefficient de proportionnalité est considéré constant compte tenu que les vitesses de chauffage et refroidissement sont identiques et que le montage reste le même. Lors du 1^{er} cycle, cette énergie représente une aire de 4,8 Vs qui équivaut aux 369 J/g mesurés par DSC. Le 2^{ème} cycle engendre un pic endothermique de 3,5 Vs (diminution de 27%) alors que le 3^{ème} génère un pic de 3,1 Vs (nouvelle diminution de 8%). Cette tendance est vérifiée lors d'essais supplémentaires.

On observe également qu'il suffit de maintenir l'hydroxyde de strontium quelques jours à température ambiante pour que l'énergie absorbée lors de la fusion dans le nouveau cycle augmente à nouveau.

Au 7^{ème} cycle, après un maintien à température ambiante, l'énergie emmagasinée est identique à celle mesurée lors du 3^{ème} cycle (3,1 Vs). Après 220 h à température ambiante l'énergie développée au 8^{ème} cycle est de nouveau 4,8 Vs, comme celle du 1^{er} cycle. L'énergie absorbée à la 9^{ème} fusion est plus faible de 25% de la première. Le phénomène de séparation à la fusion péritectique est donc reproductible, et apparaît donc comme maîtrisable.

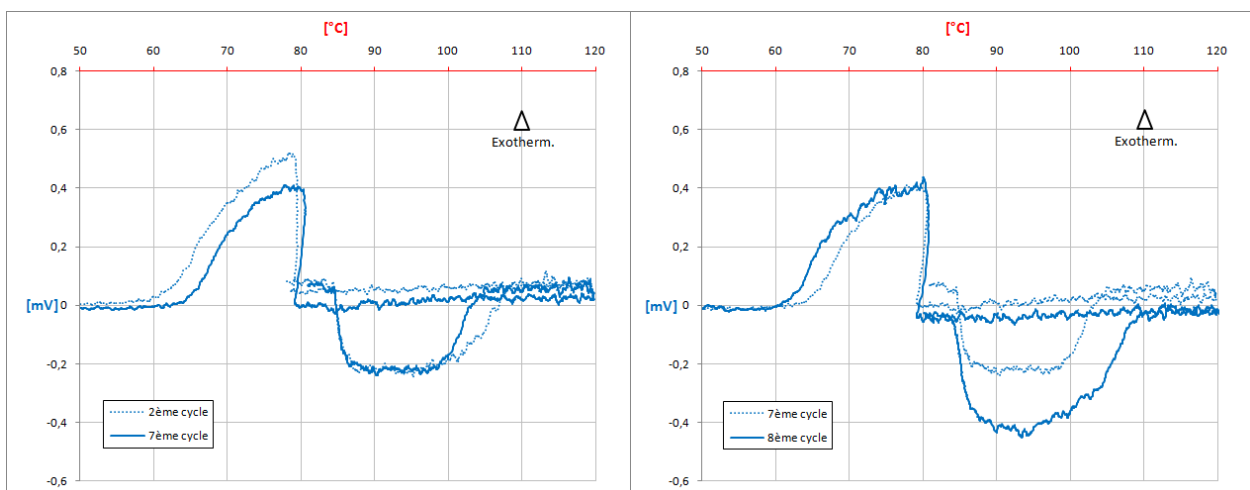


Figure 4-22 : 7^{ème} et 8^{ème} cycle à 6°C/h pour le même échantillon de 535 g de $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Au total, 16 cycles ont été effectués pour bien appréhender cette fusion particulière du MCP. Les températures de cristallisation relevées au cours de ces essais montrent une très faible surfusion du liquide. En moyenne la cristallisation s'effectue à 79,5°C, pour une fusion à 85°C (Tableau 4-3).

Tcristallisation [°C]		Tcristallisation [°C]		Tcristallisation [°C]	
1 ^{er} cycle	73,6	7 ^{ème} cycle	79,2	13 ^{ème} cycle	78,9
2 ^{ème} cycle	78,7	8 ^{ème} cycle	79,1	14 ^{ème} cycle	79,0
3 ^{ème} cycle	79,8	9 ^{ème} cycle	79,4	15 ^{ème} cycle	79,0
4 ^{ème} cycle	82,7	10 ^{ème} cycle	79,4	16 ^{ème} cycle	80,0
5 ^{ème} cycle	82,8	11 ^{ème} cycle	78,6		
6 ^{ème} cycle	82,7	12 ^{ème} cycle	79,0	Moyenne	79,5

Tableau 4-3 : Températures de cristallisation du $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ au cours des différents cycles

Avec une chaleur latente volumique de 195 kWh/m³ solide, l'hydroxyde de strontium octahydrate est un très bon candidat pour le stockage de l'énergie thermique autour de 85°C, à condition de maîtriser sa fusion péritectique.

IV.2.7. Chlorure de magnésium hexahydrate

Les premiers essais par DSC ont montré que $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ satisfait aux premiers critères définis dans la sélection des matériaux de stockage de l'énergie. Sa grande disponibilité et son bon comportement thermique en font d'ailleurs un MCP très étudié. Deux échantillons de puretés différentes ont été étudiés au calorimètre XL.

Le 1^{er} échantillon est distribué par Carlo Erba (pureté>98,5%) et se présente sous forme de poudre, dont 469 g permettent de remplir une capsule du calorimètre XL. Le 2^{ème} cycle fait office de référence dans la vérification de la reproductivité de la transformation, en raison du caractère singulier de la première fusion, sans doute lié à des problèmes de contacts thermiques aléatoires (Figure 4-23).

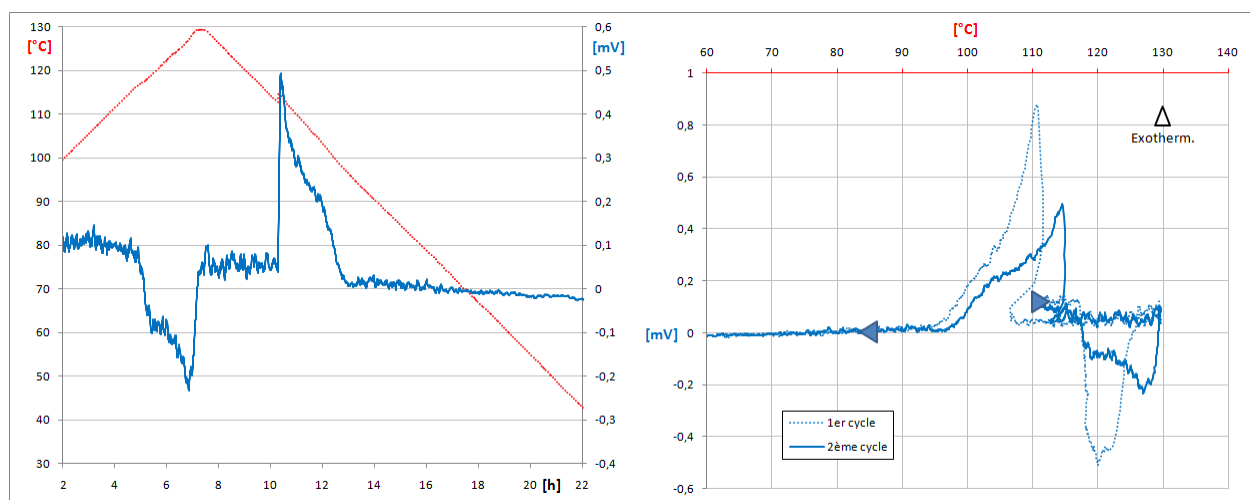


Figure 4-23 : 2^{ème} cycle à 6°C/h pour un échantillon de 469 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Les cycles suivants, réalisés dans les mêmes conditions, montrent la grande reproductibilité du changement de phase. Les 3^{ème}, 4^{ème} et 5^{ème} cycles sont très semblables au 2^{ème}. La fusion s'amorce dès 117°C et le flux de chaleur s'intensifie aux alentours de 125°C. Au refroidissement, le sel hydraté cristallise entre 116°C et 113°C, présentant une surfusion inférieure à 4°C (Figure 4-24).

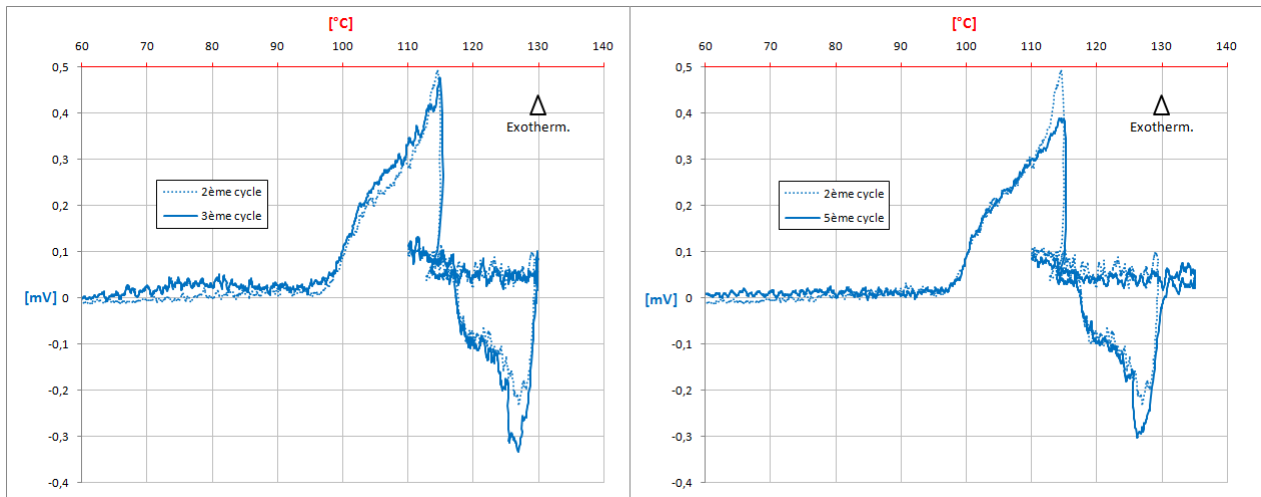


Figure 4-24 : 3^{ème} et 5^{ème} cycle à 6°C/h pour le même échantillon de 469 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Plusieurs cycles successifs sont programmés, comprenant notamment une fusion partielle suivie d'une cristallisation, ainsi qu'une cristallisation incomplète suivie d'une nouvelle fusion (Figure 4-25). Ce type de régime de fonctionnement se retrouvera sans doute souvent dans l'installation industrielle.

Cette expérience montre que lorsque le MCP n'est que partiellement fondu, la cristallisation s'amorce sans surfusion notable, à partir du bloc solide résultant. Le flux thermique enregistré change de sens dès lors que la température du bain devient inférieure (ou supérieure) à la température de changement de phase du MCP.

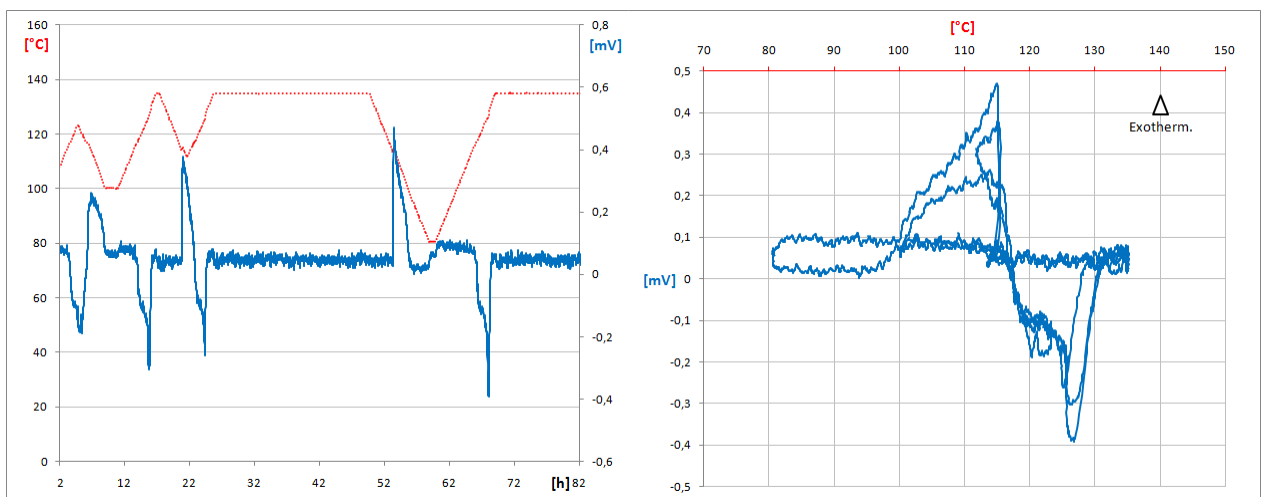


Figure 4-25 : Cycles 6 à 9, réalisés à 6°C/h pour 469 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec fusion puis cristallisation incomplète

La température moyenne de cristallisation est calculée à partir des essais pour lesquels le sel hydraté a été fondu entièrement (Tableau 4-4). Elle est proche de 113°C, ce qui représente un degré de surfusion d'environ 4°C. Ce faible décalage en température au moment de la restitution de l'énergie thermique permet d'envisager le chlorure de magnésium hexahydrate comme milieu de stockage pour les centrales thermodynamiques solaires à basse température comme celles développées par SAED.

Tcristallisation [°C]		Tcristallisation [°C]	
1 ^{er} cycle	106,9	6 ^{ème} cycle	117,5*
2 ^{ème} cycle	113,0	7 ^{ème} cycle	114,1
3 ^{ème} cycle	113,4	8 ^{ème} cycle	113,4
4 ^{ème} cycle	115,8	9 ^{ème} cycle	112,8
5 ^{ème} cycle	113,9	Moyenne	112,9

Tableau 4-4 : Températures de cristallisation du $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ au cours des différents cycles (Carlo Erba)

* 6^{ème} cristallisation réalisée après une fusion partielle du MCP solide, non prise en compte dans le calcul de la moyenne

La chaleur latente par unité de volume de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ n'est certes pas la plus élevée rencontrée parmi les MCP testés : 72 kWh/m³ solide soit près de 2 fois moins que l'érythritol, mais la faible surfusion et son faible prix sont des critères qui ont conduit l'équipe de recherche de SAED à sélectionner ce MCP pour valider le concept de la cuve de stockage.

Le sel en qualité technique et pour de grands volumes est disponible dans le groupe français Chimie Import Développement (pureté >97,5%). Son enthalpie de fusion mesurée par DSC est de 160 J/g pour une température d'environ 115°C. Dans des conditions de calorimétrie classique, le MCP cristallise entre 80°C et 60°C, parfois même en présentant 2 pics exothermiques successifs (cf. Figure 3-28).

Les essais réalisés dans le calorimètre XL, plus représentatifs du phénomène de surfusion en condition réelles d'utilisation, donnent une température de cristallisation peu dispersée, autour de 113°C, ce qui est 30°C supérieur à la température mesurée en DSC.

En observant l'allure du pic endothermique de fusion, on constate que celui-ci change de forme jusqu'au 3^{ème} cycle, à partir duquel la fusion devient tout à fait reproductible (Figures 4-26 et 4-27).

Au total, 12 cycles identiques sont effectués afin d'estimer correctement sa température moyenne de cristallisation dans ces conditions. Les thermogrammes correspondants à ces essais sont représentés sur la Figure 4-28 et les relevés de températures de cristallisation listés dans le Tableau 4-5.

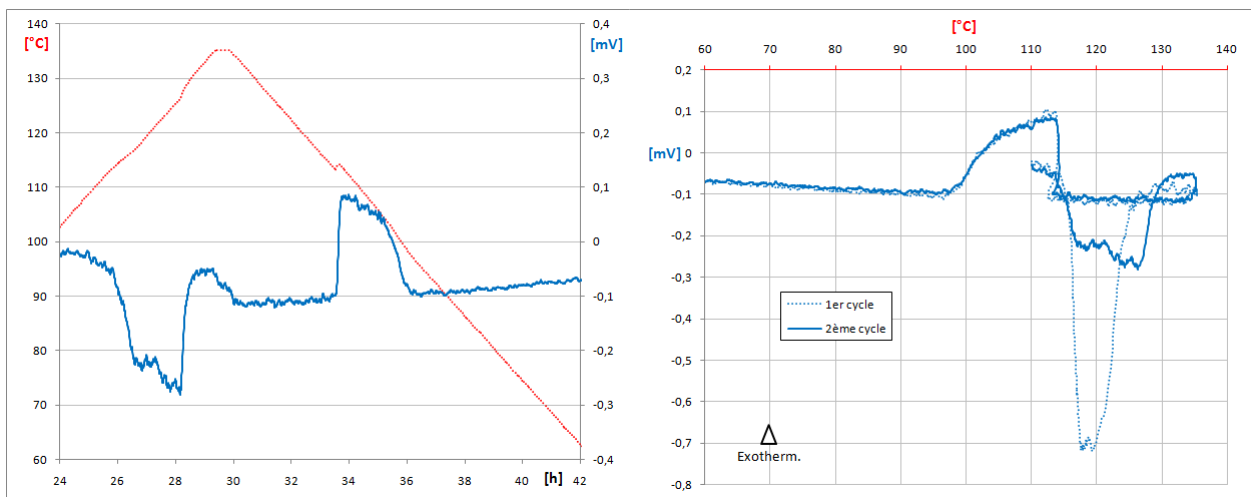


Figure 4-26 : 2^{ème} cycle à 6°C/h pour un échantillon de 390 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

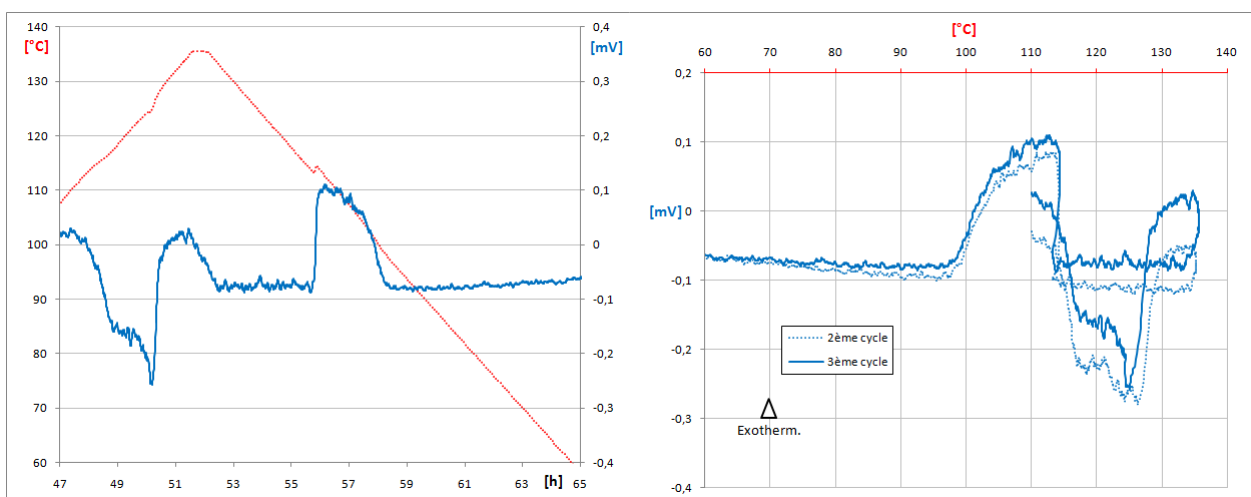


Figure 4-27 : 3^{ème} cycle à 6°C/h pour le même échantillon de 390 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

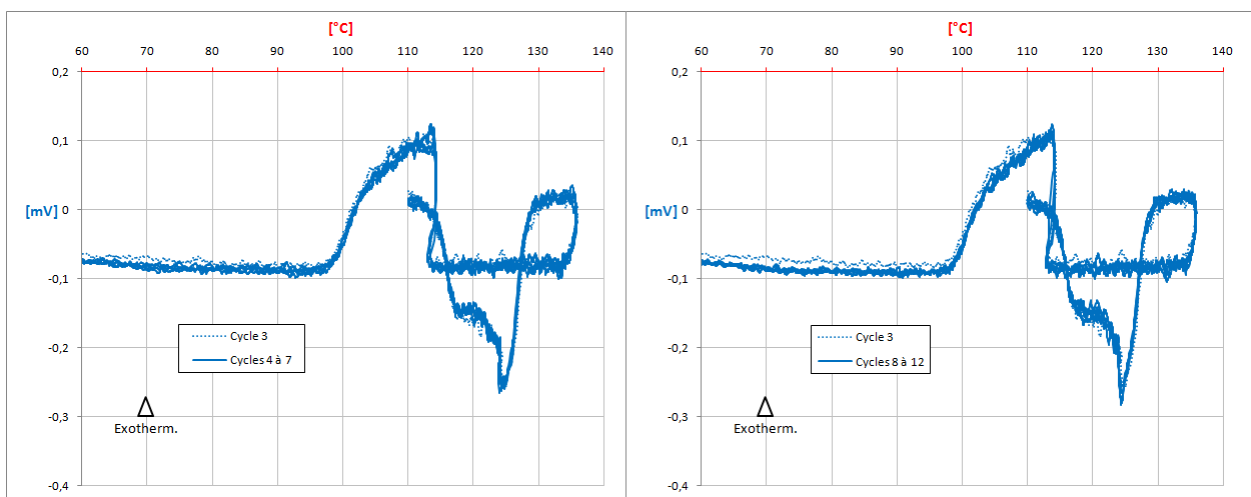


Figure 4-28 : Cycles 4 à 7 et 8 à 12, réalisés à 6°C/h pour 390 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Tcristallisation [°C]		Tcristallisation [°C]	
1 ^{er} cycle	112,6	8 ^{ème} cycle	113,0
2 ^{ème} cycle	113,2	9 ^{ème} cycle	113,0
3 ^{ème} cycle	113,2	10 ^{ème} cycle	113,1
4 ^{ème} cycle	113,0	11 ^{ème} cycle	112,8
5 ^{ème} cycle	112,9	12 ^{ème} cycle	112,8
6 ^{ème} cycle	113,3		
7 ^{ème} cycle	113,0	Moyenne	113,0

Tableau 4-5 : Températures de cristallisation du $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ au cours des différents cycles (C.I.D.)

La température moyenne de cristallisation pour ces 12 cycles est de 113°C, comme pour le $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ provenant de Carlo Erba. Ce MCP au comportement thermique très fiable est donc logiquement retenu comme charge du prototype de cuve de stockage de la centrale thermodynamique solaire.

Avant de valider entièrement ce MCP, un dernier point reste à examiner : la tenue à la corrosion du matériau constituant l'enveloppe utilisée pour contenir cet hydrate. En effet, le chlorure de magnésium, extrait en grande quantité de la saumure, est un sel corrosif, particulièrement lorsque celui-ci est en solution, comme dans le cas du MCP liquide.

À ce stade de l'étude, la construction d'un prototype de cuve de stockage devient indispensable pour valider plusieurs éléments importants du système de stockage de l'énergie thermique. La tenue du matériau d'encapsulation pourra ainsi être mise à l'épreuve dans des conditions réelles d'utilisation, et des enregistrements de températures au sein de la cuve permettront de définir certains paramètres importants du transfert de chaleur entre le fluide caloporteur et les nodules de MCP.

Ces paramètres seront utilisés dans un modèle numérique pour prédire les performances du système de stockage couplé à une centrale solaire, comme le prévoit le plan de développement proposé par l'organigramme d'ABHAT (cf. Figure 2-6).

IV.3. Conclusions des essais calorimétriques « XL »

Nom	Formule	DSC classique		Calorimètre XL		
		Chaleur Latente [kJ/kg]	Gamme de T cristal. [°C]	Gamme de T cristal. [°C]	T cristal. Moyenne [°C]	ΔT moyen de surfusion [°C]
♦ Erythritol	$C_4H_{10}O_4$	338	30 - 55	58 - 67	60,9	57,1
♦ Xylitol	$C_5H_{12}O_5$	252	-	-	-	> 70
♦ Sorbitol	$C_6H_{14}O_6$	174	-	-	-	> 70
♦ Acide Succinique Anhydride	$C_4H_4O_3$	189	45 - 80	99 - 110	105,7	14,8
♦ Sulfate d'Ammonium Aluminium	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	273	-	-	-	-
♦ Hydroxyde de Strontium	$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$	369	40 - 85	73 - 83	79,5	5,5
♦ Chlorure de Magnésium	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	166	80 - 100	107 - 117	113,0	4

Tableau 4-6 : Comparaison des températures de cristallisation obtenues par DSC et calorimètre XL

Le Tableau 4-6 compare les intervalles de température de cristallisation des MCP, pour chaque type de calorimètre utilisé.

Le xylitol, le sorbitol et l'alun d'ammonium ne cristallisent ni dans les conditions d'analyse du DSC classique ni dans celles du calorimètre XL. Pour les deux polyols, la forte surfusion peut être expliquée par une cinétique de germination très difficile, accentuée par la grande viscosité des liquides formés. Dans le cas du sel hydraté, la cinétique très lente de la réaction péritectique au refroidissement est responsable du maintien de l'état de liquide surfondu.

Pour les autres MCP, l'augmentation du volume de l'échantillon et la diminution de la vitesse de refroidissement permet de diminuer significativement le degré de surfusion. Les vitesses de refroidissement utilisées au calorimètre XL sont très proches de celles attendues dans l'enceinte industrielle. Il est alors permis de penser que l'intervalle moyen de surfusion ΔT obtenu est proche de celui qui pourrait être observé dans une enceinte industrielle. Seule l'expérimentation d'un prototype permettra de valider complètement cette hypothèse importante.

Au vu des résultats obtenus, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ est le meilleur candidat pour valider un concept de cuve de stockage. Il est en effet disponible en grandes quantités, à un faible coût (cf. Annexe B), et présente la surfusion la plus faible.

L'érythritol, qui possède une capacité volumique de stockage près de 2 fois supérieure à celle de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, présente un degré de surfusion très important qui doit être réduit. Le chapitre suivant est consacré à l'étude de la germination de la phase solide lors du refroidissement des polyols.

CHAPITRE V

POLYOLS

Sommaire

V.1.	Germination des polyols.....	128
V.1.1.	<i>Polyols étudiés</i>	128
V.1.2.	<i>Bases théoriques de la germination</i>	129
V.1.3.	<i>Recherche d'un agent nucléant</i>	134
V.1.4.	<i>Effet de l'oxalyl dihydrazide sur l'érythritol</i>	141
V.1.5.	<i>Utilisation d'ultrasons</i>	144
V.2.	Mesures de densités liquides	146
V.2.1.	<i>Dispositif expérimental</i>	146
V.2.2.	<i>Densités liquides des polyols</i>	149
V.3.	Étude du vieillissement de l'érythritol	151
V.4.	Récapitulatifs de l'étude des polyols	155
	Bibliographie du Chapitre V	157

V.1. Germination des polyols

V.1.1. Polyols étudiés

Un polyol, polyalcool, glycol ou alcool de sucre est un composé organique qui possède au moins 2 groupements alcool (Figure 5-1). Le choix de matériaux répondants aux premiers critères de sélection nous a amené à étudier plus en détails trois d'entre eux : l'érythritol, le sorbitol et le xylitol. (*cf.* § II.3.2)

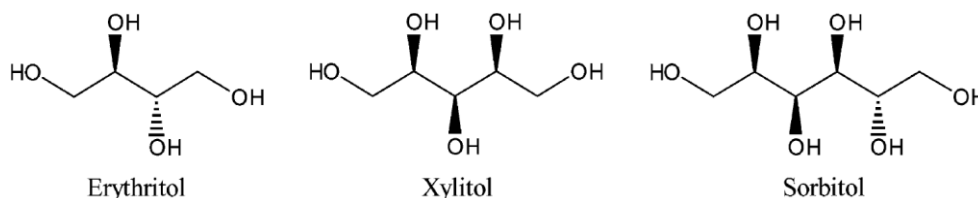


Figure 5-1 : Structures chimiques de l'érythritol, du xylitol et du sorbitol

Ces MCP se distinguent des autres matériaux notamment par leur innocuité pour les organismes vivants. Ils sont présents naturellement dans de nombreux fruits (melons, poires, pommes, raisins, cerises...) et peuvent être synthétisés à partir du glucose, en fermentant celui-ci avec des levures appropriées dans des solutions aqueuses. Ces trois polyols sont utilisés par l'industrie agroalimentaire comme substitut du saccharose en raison de leur goût sucré et de leur faible apport calorique.

Les études calorimétriques que nous avons menées sur ces MCP ont montré que tous les trois présentent un fort degré de surfusion. En l'absence de perturbations extérieures, le sorbitol et le xylitol ($T_{\text{fusion}} : 93^{\circ}\text{C}$) ne cristallisent pas, même après plusieurs heures à température ambiante. Dans le calorimètre « XL », en utilisant une vitesse de refroidissement proche de celle attendue dans l'enceinte industrielle (6°C/h), nous avons pu mesurer pour l'érythritol ($T_{\text{fusion}} : 118^{\circ}\text{C}$) un degré moyen de surfusion de plus de 55°C (*cf.* § IV.2.1).

Nous avons pu observer lors de ces essais que, pendant leur refroidissement, les liquides surfondus des polyols devenaient très visqueux, ce qui peut en partie expliquer la difficulté de cristallisation : l'accroissement de la viscosité correspond en effet à une diminution de la mobilité des atomes et donc de la cinétique de cristallisation [11].

Pour réduire la surfusion, sont envisageables un certain nombre de techniques qui doivent être adaptées à la géométrie de l'échangeur en projet : par exemple, des perturbations mécaniques dans le liquide surfondu [9, 10] ou le maintien d'une partie solide de MCP à partir de laquelle est amorcée la croissance cristalline. Dans la géométrie d'encapsulation prévue, la réduction ou la suppression de la surfusion pourrait s'envisager par un ensemencement d'agent nucléant [20].

V.1.2. Bases théoriques de la germination

De manière générale, la germination ou nucléation est l'étape qui décrit l'apparition d'une nouvelle phase dans le volume ou à la surface de la phase mère. L'apparition de cette nouvelle phase peut-être décomposée en deux étapes : d'abord la formation de germes, ensuite leur croissance. Leur formation peut être spontanée ou induite par des particules étrangères; on parlera dans le premier cas de nucléation homogène, et dans le second de nucléation hétérogène (*cf.* II.1.4).

Le processus de formation de ces germes est assez complexe. Dans un premier temps, quelques molécules ou ions doivent coalescer pour former un agrégat de quelques dizaines d'atomes, tout en résistant à la tendance à la redissolution, puis s'orienter suivant un réseau déterminé. Les germes sont des structures généralement intermédiaires et mal connues car délicates à caractériser ou modéliser.

Dans les années 30, VÖLMER et WEBER [1] posaient les bases de la théorie classique de la nucléation. BECKER et DÖRING [2] sont associés à la première formulation réaliste de la cinétique de nucléation, qui repose sur une succession d'étapes élémentaires liant l'atome, l'ion ou la molécule de l'espèce dissoute au premier germe. Par la suite, des modifications ont été apportées par LOTHE et POUND [3] ou encore REISS [4].

La théorie classique de GIBBS-VÖLMER relative à la nucléation primaire homogène d'une phase liquide à partir d'une phase vapeur sursaturée – ou condensation – a été étendue au cas de la cristallisation. Elle envisage la nucléation d'un point de vue thermodynamique : l'enthalpie libre d'une particule contient une part d'énergie volumique négative et proportionnelle au cube de sa taille et une part d'énergie de surface positive proportionnelle au carré de sa taille.

Elle montre ainsi que le comportement d'un germe va dépendre de sa taille : il peut soit croître si son rayon est supérieur à une taille critique r_c , soit se redissoudre si sa taille est inférieure à r_c . Sans rentrer dans le détail des équations utilisées dans cette théorie, résumées par CHABANON [5], nous retiendrons qu'il existe trois facteurs importants qui régissent le taux de nucléation : la température, le degré de saturation (dans le cas des solutions) et les interactions entre les différentes phases présentes.

Cette théorie est régulièrement critiquée et d'autres approches, plus empiriques, sont parfois proposées. Toutefois, la vérification expérimentale de ces théories est particulièrement difficile, car elle nécessiterait la réalisation d'un système exempt de toute impureté ou imperfection de surface. De plus, ce type de nucléation n'est pas vraiment représentatif d'un changement de phase à échelle industrielle, où les matériaux utilisés sont de qualité technique (présence d'impuretés) et où les surfaces de contact avec les échangeurs thermiques servent souvent de sites de germination hétérogène.

◇ Rupture de métastabilité :

Lorsqu'un liquide ne cristallise pas spontanément à une température inférieure à la température d'équilibre thermodynamique, il est toujours possible de réduire son degré de surfusion en perturbant le système afin de rompre l'état métastable dans lequel il est resté [5-8]. De nombreuses expériences ont permis de montrer l'efficacité de diverses méthodes, qui peuvent être classées selon les groupes suivants :

- Les additifs :

L'ajout d'un agent nucléant approprié permet dans les meilleurs des cas de limiter le degré de surfusion à moins de 3°C. Une substance étrangère peut en effet amorcer la nucléation en jouant le rôle de germe, sur lequel les cristaux vont apparaître. On recherche en général des cristaux de structures isomorphes ou partiellement isomorphes à celle du nouveau cristal. La nucléation sera engendrée par épitaxie. Cependant il n'existe pas de règle absolue et la découverte d'agents nucléants reste encore souvent aléatoire [8].

- Les perturbations extérieures au milieu :

Les chocs mécaniques, l'agitation, la cavitation, les fortes pressions ou le frottement au sein du liquide surfondu, peuvent provoquer la nucléation et amorcer la cristallisation. Lors de la solidification de l'eau, la surfusion peut être rompue à l'aide d'un simple choc. L'influence de l'agitation sur la nucléation peut-être plus complexe : si elle favorise dans la plupart des cas la mobilité moléculaire et donc la formation d'agrégats, elle peut également engendrer leur démantèlement lorsque la vitesse est trop élevée [5].

L'utilisation de champs électriques et magnétiques, ou encore une irradiation à l'aide de rayonnements γ , X ou U.V ont déjà donné dans certains cas de bons résultats. L'utilisation par ONA *et al.* d'une sonde à ultrasons de 50 W et 30 kHz plongée dans 2 kg d'érythritol liquide a permis de quasiment supprimer la surfusion [9, 10, 24].

- Les solutions thermiques :

Une géométrie adaptée de l'enceinte de stockage ou de ses échangeurs thermiques peut apporter une solution : dans une étude récente qui portait sur l'amélioration des transferts de chaleur pour une unité de stockage par chaleur latente utilisant comme matériau de l'érythritol, AGYENIM *et al.* proposent d'équiper de 8 ailettes longitudinales l'échangeur en cuivre qui traverse le milieu de stockage (voir Figure 5-2) [12, 13].

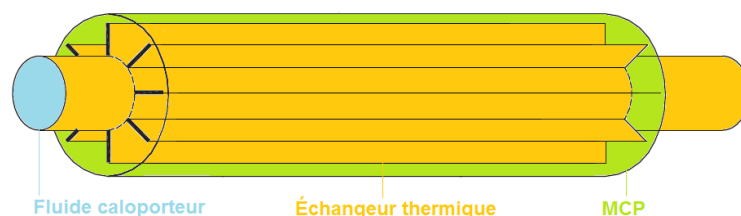


Figure 5-2 : Échangeur à ailettes longitudinales pour stockage thermique par chaleur latente [12, 13]

Cette géométrie d'échangeur améliore les transferts thermiques entre le fluide caloporteur et le MCP ; les ailettes diffusent plus rapidement la chaleur au cœur du MCP, tout en augmentant les surfaces d'échanges. Lors de la phase de restitution de l'énergie, elles agissent comme des sites de nucléation [12]. En combinant cette géométrie à une variation *brutale* de la consigne thermique (le fluide caloporteur à 140°C lors de la charge chute brusquement à 70°C lors de la décharge), AGYENIM *et al.* [13] ont réussi à cristalliser 20 kg d'érythritol à une température moyenne comprise entre 114 et 118°C, réduisant à moins de 5°C le degré de surfusion moyen du système (Figure 5-3).

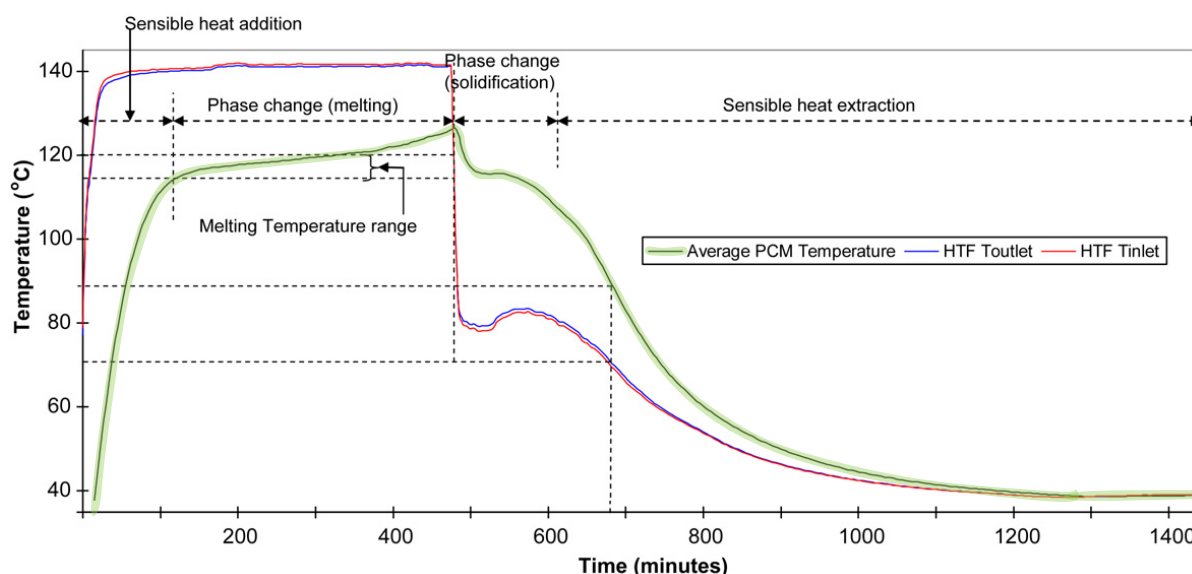


Figure 5-3 : Température moyenne du MCP dans le tube à ailettes longitudinales [13]

En réalité, la surfusion de l'érythritol n'a pas été supprimée, pourtant grâce à l'excellente conductivité du cuivre ($400 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$) et à la variation brusque de la consigne thermique, il est possible d'abaisser rapidement et de façon locale la température de l'érythritol, pour amorcer la germination autour de l'échangeur. Le même type de consigne thermique permet à KAIZAWA *et al.* [21] de cristalliser 80 kg d'érythritol, en faisant circuler une huile à température ambiante dans la cuve de stockage.

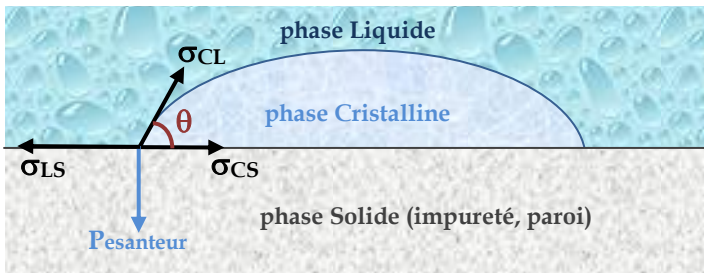
Il est donc possible d'utiliser un MCP pour le stockage de l'énergie thermique, même si celui-ci présente un degré de surfusion important. L'utilisation d'un « point froid » peut maintenir dans la cuve de stockage une petite quantité de MCP sous forme solide, ou à défaut de disposer d'une zone où le matériau peut cristalliser de façon locale, sans qu'il soit nécessaire de refroidir l'intégralité du volume.

◇ Germination hétérogène :

La nucléation peut avoir lieu sur des surfaces hétérogènes à un degré de surfusion plus faible que pour la germination homogène. Pour que ce phénomène se produise, il faut qu'il y ait une affinité suffisante entre la surface nucléante et la phase cristalline, afin de réduire l'énergie libre de nucléation [14].

Dans le cas de la cristallisation en présence d'une substance étrangère, trois phases sont en contact (Figure 5-4) et l'enthalpie libre de formation d'une interface cristal-impureté dans le liquide s'écrit classiquement :

$$W = \sigma_{CS} - \sigma_{LS} = -\sigma_{CL} \cos \theta \quad (5.1)$$



σ_{CS} : tension interfaciale cristal-solide
 σ_{LS} : tension interfaciale liquide-solide
 σ_{CL} : tension interfaciale cristal-liquide
 θ : angle de contact entre la phase cristalline et la substance étrangère.

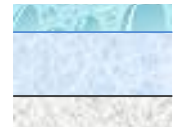
Figure 5-4 : Diagramme des tensions interfaciales au point de contact des trois phases [5]

La variation d'enthalpie libre globale associée à la formation d'un germe en nucléation hétérogène est inférieure à celle en nucléation homogène. Il existe donc une fonction $f(\theta)$ comprise entre 0 et 1 pour laquelle :

$$\Delta G_{\text{hétérogène}} = f(\theta) \cdot \Delta G_{\text{homogène}}$$

où
$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \quad (5.2)$$

Si $\theta = 0$, l'enthalpie libre de nucléation est nulle et l'affinité est égale à un, ce qui correspond à une nucléation induite par un solide isomorphe, ou par les cristaux de la substance elle-même (nucléation secondaire).



Si $\theta = 180^\circ$, il n'y a aucune affinité entre le système cristallin et la substance étrangère. L'enthalpie libre nécessaire est la même que dans le cas de nucléation homogène [5].



L'angle θ correspond à l'angle de mouillage du système solide-liquide-gaz. DEZELLUS [16] précise que le travail d'immersion W peut être assimilé à une différence d'énergie de liaison et qu'il peut être corrélé à une enthalpie de formation. Le mouillage résulte de la compétition entre les forces d'adhésion entre le liquide et le solide (par exemple par le biais d'interactions faibles ou fortes des atomes à l'interface), et les forces de cohésion dans le liquide qui défavorisent la formation d'une interface commune avec le solide.

◇ Phénomène d'épitaxie :

On parle d'épitaxie lorsque la croissance d'un cristal est orientée par rapport à un autre cristal qui possède un certain nombre de similitudes dans son réseau cristallin. La tension interfaciale induite dans le germe cristallin dépend de la différence relative entre les paramètres de maille des cristaux de l'agent nucléant et ceux du MCP dans son état solide. En notant cette différence relative δ , on peut écrire :

$$\delta = \frac{\Delta a}{a} \quad \left| \quad \begin{array}{l} \text{où } a \text{ est le paramètre du réseau cristallin du MCP solide} \\ \Delta a \text{ est la différence entre ce paramètre et celui de l'agent nucléant} \end{array} \right. \quad (5.3)$$

Plus cette différence δ est petite, plus la barrière d'énergie de nucléation est faible, et plus l'agent nucléant a de chances d'être actif de façon efficace.

D'une manière générale, lorsque $\delta < 2\%$, le germe peut-être presque parfaitement accommodé ; l'interface est dite cohérente. Lorsque $2\% < \delta < 20\%$, la formation de dislocations rend l'interface incohérent, ce qui conduit à un recouvrement orienté des atomes ou molécules constituant les germes : c'est le phénomène d'épitaxie [5].

Exemple :

	Sel de Glauber (MCP) Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	Borax (agent nucléant) Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	δ [%]
paramètre a [Å] ¹	11,51	11,82	+ 2,7
paramètre b [Å]	10,38	10,61	+ 2,2
paramètre c [Å]	12,83	12,30	- 4,1
angle β [°]	107,45	106,35	- 1,1

Tableau 5-1 : Dissemblances entre le sel de Glauber et le borax [5]

Les agents nucléants épitaxiaux ont une structure cristalline légèrement différente de celle du MCP, mais la surface de leur cristal offre des positions préférentielles pour le dépôt des cristaux du MCP [14]. L'efficacité d'un agent nucléant dépend souvent de l'orientation de son cristal : l'yttrium permet de catalyser la cristallisation de l'étain avec une surfusion moindre lorsque la face prismatique de son cristal est exposée au liquide, que lorsque c'est la base du cristal qui est exposée [15].

◇ Quelques faits expérimentaux :

- L'ensemencement par des cristaux isomorphes induit fréquemment la cristallisation. *Exemple* : FeSO₄.7H₂O induit la cristallisation de ZnSO₄.7H₂O.
- Cette nucléation peut également se produire en présence d'une substance partiellement isomorphe, par le mécanisme d'épitaxie. *Exemple* : La surfusion du Na₂SO₄.10H₂O est supprimée par l'ajout de Na₂B₄O₇.10H₂O.
- La taille de la particule solide hétérogène a une importance : le germe hétérogène le plus actif dans les solutions liquides a une taille comprise entre 0,1 et 1 μm . [5]

¹ 1 Å = 10⁻⁴ μm

- Le taux de nucléation dépend également de la surface totale que l'agent nucléant présente au liquide surfondu. L'état de surface des parois du contenant peut également avoir une importance considérable : la rugosité de la surface, les sillons ou piqûres locales pouvant altérer le degré de surfusion. Il est en effet possible que du MCP solide soit retenu dans de petites cavités, même pour des températures supérieures au point de fusion.
- L'utilisation d'un agent nucléant permet dans certains cas d'affiner la morphologie ou la taille des grains lors de la formation de la phase solide : la diminution du degré de surfusion permettant une croissance sphérique des grains, plutôt qu'un grossissement dendritique. *Exemple* : Le zirconium métallique utilisé pour la cristallisation des alliages de magnésium. [15]
- Il a été observé que pour certains systèmes, une période considérable peut s'écouler avant que la germination ne survienne, alors que les conditions favorables à la nucléation sont établies. Cette période d'incubation est plus importante pour les systèmes très visqueux.
- Les solutions aqueuses et les hydrates possèdent souvent des viscosités assez faibles, en comparaison avec les MCP non aqueux. En conséquence, les systèmes aqueux ne présentent généralement pas de surfusion supérieure à 30°C. [14]

V.1.3. Recherche d'un agent nucléant

En se basant sur les théories de la nucléation hétérogène et ces faits expérimentaux relevés dans la littérature, une recherche d'agents nucléants a été réalisée, à partir de données cristallographiques. On cherche en particulier à obtenir le plus petit angle de contact entre la particule nucléante et le solide cristallisant.

L'équation (5.1) nous indique que cette particule doit présenter une haute énergie de surface avec le liquide (σ_{LS}) et une faible énergie de surface avec le cristal (σ_{CS}). Or la tension de surface σ_{CS} doit diminuer lorsque les différences entre les réseaux cristallins de la particule nucléante et du MCP solide diminuent, ou lorsque les affinités chimiques entre eux augmentent [15].

Des bases de données cristallographiques ont été utilisées pour rechercher des composés possédant des paramètres de maille proches de ceux des polyols. Ce critère n'est cependant pas unique. En effet, pour être un bon agent nucléant, il faut que le composé sélectionné reste stable thermiquement et chimiquement.

- D'abord, seuls les composés dont la température de fusion est supérieure d'au moins 20°C à celle du polyol concerné ont été retenus, afin d'éviter la fusion de l'agent nucléant pendant la fusion du MCP.
- Ensuite, la bonne stabilité chimique de l'additif dans le milieu de stockage, ainsi que son éventuelle solubilité ont été déterminées expérimentalement. En effet, l'agent nucléant ne doit subir aucune transformation chimique lors des cycles successifs de chauffage-refroidissement, et être peu soluble dans le liquide, afin que des germes solides subsistent dans le MCP surfondu, même à la température d'utilisation la plus élevée [5].

◇ Sélection d'agents nucléants :

Dans un premier temps, ont été sélectionnés des composés inorganiques dont les paramètres de mailles sont proches de ceux des polyols concernés ($\delta < 10\%$) [17, 18, 19]. Les bases de données cristallographiques en ligne ont permis de recenser 77 composés (cf. Annexe C), dont 10 d'entre eux ont été facilement identifiés et disponibles à un prix acceptable pour une utilisation industrielle :

n°	Nom	Formule	Système Cristallin	Paramètres de maille a, b, c [Å]			Angles α, β, γ [°]			Origine
CAS 50-70-4	Sorbitol	$C_6H_{14}O_6$	mono	4,7907	9,4884	17,7307	90	94,446	90	Molekula
CAS 1318-00-9	Vermiculite	$(Mg,Fe,Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$		5,33	9,18	17,12-17,45	90	97	90	CMMP Granutec

n°	Nom	Formule	Système Cristallin	Paramètres de maille a, b, c [Å]			Angles α, β, γ [°]			Origine
CAS 50-70-4	Xylitol	$C_5H_{12}O_5$	ortho	8,291	8,970	8,970	90	90	90	Molekula
CAS 10034-94-3	Forsterite	Mg_2SiO_4	cubique	8,0709-8,17	8,0709-8,17	8,0709-8,17	90	90	90	Alfa Aesar 42639
CAS 13918-37-1	Fayalite	Fe_2SiO_4	cubique	8,234-8,236	8,234-8,236	8,234-8,236	90	90	90	Alfa Aesar 44278
CAS 1309-38-2	Magnetite	Fe_3O_4	cubique	8,3958-8,3965	8,3958-8,3965	8,3958-8,3965	90	90	90	Sigma Aldrich 637106 (>98%)
CAS 12068-51-8	Magnesium aluminate	$MgAl_2O_4$	cubique	8,07975-8,10120	8,07975-8,10120	8,07975-8,10120	90	90	90	Alfa Aesar 22950 (>99%)
CAS 12063-19-3	Franklinite	$ZnFe_2O_4$	cubique	8,4418-8,4560	8,4418-8,4560	8,4418-8,4560	90	90	90	Alfa Aesar 19407 (>99,6%)

n°	Nom	Formule	Système Cristallin	Paramètres de maille a, b, c [Å]			Angles α, β, γ [°]			Origine
CAS 149-32-6	Erythritol	$C_4H_{10}O_4$	quadra	12,81	12,81	6,81	90	90	90	Molekula
CAS 14457-55-7	Epsomite	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	mono	11,868-11,8971	11,9085-11,996	6,7873-6,857	90	90	90	Sigma Aldrich 230391 (>98%)
CAS 6381-79-9	Dipotassium carbonate sesquihydrate	$K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$	mono	11,8175	13,7466	7,1093	90	120,769	90	Alfa Aesar 10981 (>98,5%)
CAS 10101-98-1	Morenosite	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	ortho	11,82-11,86	12,02-12,08	6,81	90	90	90	Sigma Aldrich 72285 (>99%)
CAS 12034-59-2	Niobium dioxide	NbO_2	quadra	13,71	13,71	5,985	90	90	90	Sigma Aldrich 383163 (>98%)

Tableau 5-2 : Paramètres de maille des agents nucléants potentiels testés, pour chacun des polyols
[Références en Annexe C]

◇ Méthode expérimentale :

Le MCP en poudre est réparti de façon égale entre 8 tubes à essai (Figure 5-5). Chaque tube est fermé par un bouchon en liège, lui-même traversé par un thermocouple calibré de type K, immergé dans le matériau, permettant la mesure de la température dans chaque échantillon. L'ensemble des tubes est plongé dans un bain d'huile thermostaté dont la température est régulée quelques degrés au-dessus du point de fusion.



Figure 5-5 : Tubes à essais remplis de xylitol avant fusion dans le bain thermostaté

Après un contrôle visuel de l'aspect des tubes et le relevé de leur température assurant que le MCP est entièrement fondu, 6 échantillons sont ensemencés à 5% en volume de cristaux d'agents nucléants. Les 2 restants servent de référence. Le thermostat est alors refroidi sur sa propre inertie (entre 1,5 et 0,5 °C/min). L'huile du bain est maintenue en circulation pour maintenir l'homogénéité thermique.

Certains agents nucléants testés sont composés de grains assez grossiers de minéraux. C'est le cas par exemple de la forsterite et de la fayalite, dont les paramètres de maille sont proches de ceux du xylitol. Ces grains sont donc broyés au mortier de façon à immerger dans le liquide différentes tailles de grains (de l'ordre de 0,2 à 2 mm).

◇ Premiers résultats :

Malgré les additifs, le sorbitol et le xylitol ne cristallisent pas lors du refroidissement (Figure 5-6). Sachant que les MCP visqueux peuvent présenter une période d'incubation plus longue que les autres, l'expérience est poursuivie pendant 24h à température ambiante. Aucune cristallisation n'est observée.

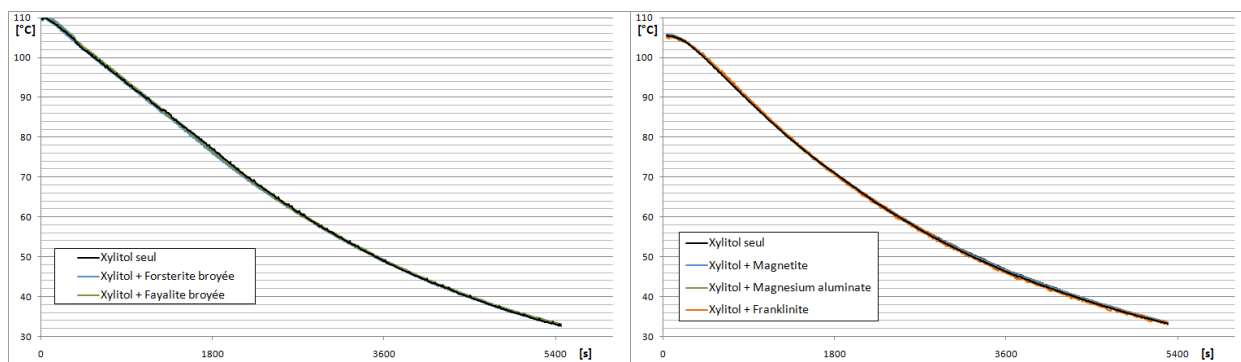


Figure 5-6 : Évolution de la température au cours du refroidissement pour du xylitol et quelques additifs

En ce qui concerne l'érythritol, la cristallisation a bien lieu à des températures comprises entre 40 et 80°C. Mais aucun des additifs sélectionné ne semble diminuer de façon notable la surfusion de ce matériau.

◇ Autres agents nucléants testés :

Les premiers essais de nucléation sur les trois polyols ont permis de constater que des similitudes entre les réseaux cristallins ne suffisent pas pour qu'un additif joue le rôle d'agent nucléant. Un minimum d'affinité chimique doit exister entre la particule étrangère et le MCP. Cette affinité ne doit pas être trop forte pour se traduire par une réaction qui dénaturerait la particule mais suffisamment importante pour permettre une attraction en surface qui se traduit par une bonne mouillabilité du cristal de l'additif par le liquide surfondu.

Pour cette raison, de nouveaux composés organiques de type polyols ou saccharides ont été testés selon la même procédure. Les critères de sélection sont peu nombreux, laissant un aspect « édisonnien » important dans leur choix [14] :

- Présenter une température de fusion supérieure à 145°C, c'est à dire au moins 25°C au-delà de celle de l'érythritol ;
- Posséder des liaisons C-OH ;
- Être suffisamment bon marché.

Les 25 composés testés sont présentés en détail dans le Tableau 5-3 :

Numéro CAS	Nom	Formule	Point de Fusion [°C]	Origine
69-65-8	D-Mannitol	C ₆ H ₁₄ O ₆	165-168	Alfa Aesar A14030 (>99%)
585-88-6	Maltitol	C ₁₂ H ₂₄ O ₁₁	149-152	Alfa Aesar B24158 (>97%)
528-50-7	D-(+)-Cellobiose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	240	Alfa Aesar A14553 (>98%)
5965-66-2	(80% β + 20% α)-D-Lactose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	224	Alfa Aesar 41979 (>99%)
64044-51-5	α-D-Lactose monohydrate	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ .H ₂ O	218	Alfa Aesar A11074 (>97%)
57-50-1	Sucrose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	186-190	Alfa Aesar A15583 (>99%)
59-23-4	D-(+)-Galactose	C ₆ H ₁₂ O ₆	164-168	Alfa Aesar A12813 (>98%)
6556-12-3	D-Glucuronic acid	C ₆ H ₁₀ O ₇	158	Alfa Aesar L14350 (>98%)
10323-20-3	D-(-)-Arabinose	C ₆ H ₁₂ O ₆	154-158	Alfa Aesar A10357 (>99%)
50-99-7	D-(+)-Glucose anhydride	C ₆ H ₁₂ O ₆	149-152	Alfa Aesar A16828 (>99%)
58-86-6	D-(+)-Xylose	C ₅ H ₁₀ O ₅	147-151	Alfa Aesar A10643 (>98%)

Numéro CAS	Nom	Formule	Point de Fusion [°C]	Origine
60-00-4	EthyleneDiamineTetraAcetic acid	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	237-245	Labosi A0560 (>99%)
996-98-5	Oxalyl dihydrazide	H ₂ NNHCOCONHNH ₂	240	Sigma Aldrich 131296 (>98%)
99-96-7	4-Hydroxybenzoic acid	4-(OH)C ₆ H ₄ COOH	213-216	Merck 821814 (>98%)
121-34-6	Vanillic acid	HOC ₆ H ₃ (OCH ₃)CO ₂ H	210-213	Sigma Aldrich H36001 (97%)
88-99-3	Phtalic acid	C ₆ H ₄ (COOH) ₂	210-211	Labosi A1150 (99%)
530-57-4	Syringic acid	C ₉ H ₁₀ O ₅	206-209	Sigma Aldrich S8005 (98%)
62624-30-0	L(+)-Ascorbic acid	C ₆ H ₈ O ₆	190,5-192,5	Prolabo 20150.231 (>99,7)
87-69-4	L-(+)-Tartaric acid	C ₄ H ₆ O ₆	189-172	Sigma Aldrich 251380 (>99,5%)
100-09-4	p-Anisic acid	CH ₃ OC ₆ H ₄ CO ₂ H	182-185	Sigma Aldrich 117390 (>99%)
147-93-3	Thiosalicylic acid	C ₇ H ₆ O ₂ S	164-167	Fluka 89042 (>98%)
5949-29-1	Citric acid	C ₆ H ₈ O ₇ .2H ₂ O	153	Carlo Erba 403725 (>99,8%)
35087-75-3	Tromethamine hydrochloride	C ₄ H ₁₂ ClNO ₃	150-155	Merck 1547.0100 (>99%)
50-99-7	D(+)-Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	146-156	Prolabo 24370.294 (>99%)
3164-29-2	Ammonium L-tartrate	C ₄ H ₆ O ₆ .2NH ₃	-	Sigma Aldrich 228923 (>99%)

Tableau 5-3 : Autres agents nucléants potentiels testés pour la germination de l'érythritol

L'érythritol apparaît comme le plus prometteur des trois polyols testés pour une utilisation en tant que MCP pour le stockage de l'énergie. Outre une température de fusion plus élevée et une densité énergétique de stockage plus importante, la cinétique de cristallisation de l'érythritol est bien plus rapide que celles du xylitol ou du sorbitol, ce qui laisse envisager une puissance thermique de déstockage plus importante. Pour cette raison ces derniers tests ne sont menés que sur l'érythritol.

À titre d'exemple, la Figure 5-7 ci-dessous présente les résultats obtenus pour quelques séries de tests. Le caractère aléatoire de la cristallisation est une nouvelle fois mis en évidence. On constate que deux échantillons identiques d'érythritol seul ne cristallisent pas au même moment. Les mêmes essais sont donc réalisés plusieurs fois, afin d'avoir une vision plus statistique de l'influence de l'additif.

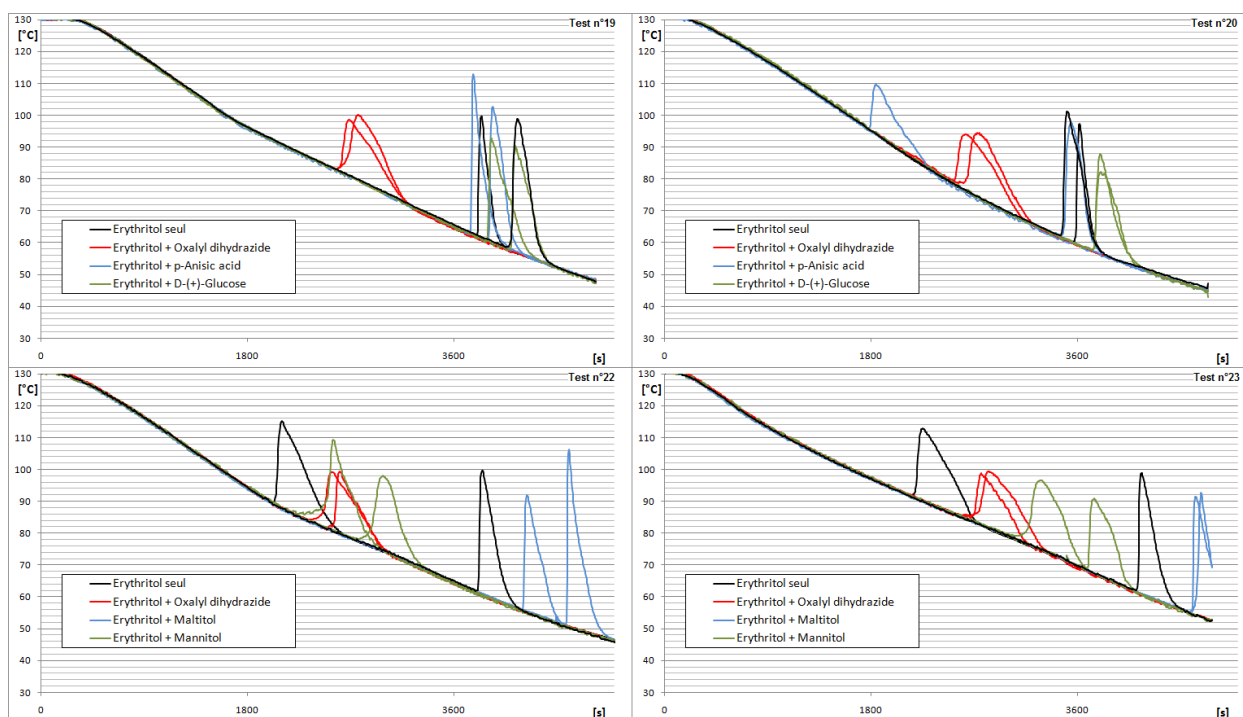


Figure 5-7 : Évolution de la température au cours du refroidissement pour de l'érythritol et quelques additifs

Pour chaque échantillon, la température de cristallisation T_c relevée est la température la plus basse indiquée par le thermocouple avant la réaction exothermique. En réalité, les premiers cristaux se forment au fond du tube ou sur ses parois quelques minutes avant que le front de cristallisation n'atteigne le thermocouple et ne soit matérialisé sur l'enregistrement. Mais ce délai étant sensiblement le même pour tous les échantillons, l'observation comparative des thermogrammes reste correcte.

Avant de dépouiller les résultats de cette recherche, quelques remarques importantes sur le comportement de l'érythritol en tant que MCP peuvent être déduites de ces observations.

◇ Observations expérimentales :

Variation de volume à la transition :

Le volume de l'érythritol solide à 30°C est 13% plus faible que le volume du liquide à 130°C. À la solidification, les cristaux apparaissent le long des parois du tube (pyrex, diamètre 15mm, épaisseur 1mm), adhèrent fortement à cette paroi et croissent vers le centre. Il s'en suit une retassure et l'apparition de contraintes en dépression appliquées sur les parois du tube parfois jusque la rupture. Pour pouvoir reproduire les essais sur un même lot de tubes, le refroidissement est interrompu avant la complète cristallisation. L'érythritol est refondu et maintenu dans l'état liquide.

Dégradation thermique du MCP :

Lorsque l'érythritol est maintenu à l'état liquide pendant plusieurs heures en présence d'air, il brunit et l'observation de la fusion est altérée. KAKIUCHI *et al.* [20] suggèrent un mécanisme de dégradation de l'érythritol en érythritane par le biais d'un catalyseur acide qui se formerait à partir du dioxygène. Le vieillissement thermique de ce MCP est abordé plus en détail dans la suite de ce chapitre (*cf.* § V.3).

La Figure 5-8 ci-dessous présente un exemple de la diminution de la température moyenne de cristallisation de l'érythritol, lorsque celui-ci est cyclé plusieurs fois dans des tubes à essai. Entre chaque cristallisation est indiqué le temps pendant lequel l'érythritol a été maintenu à 130°C :

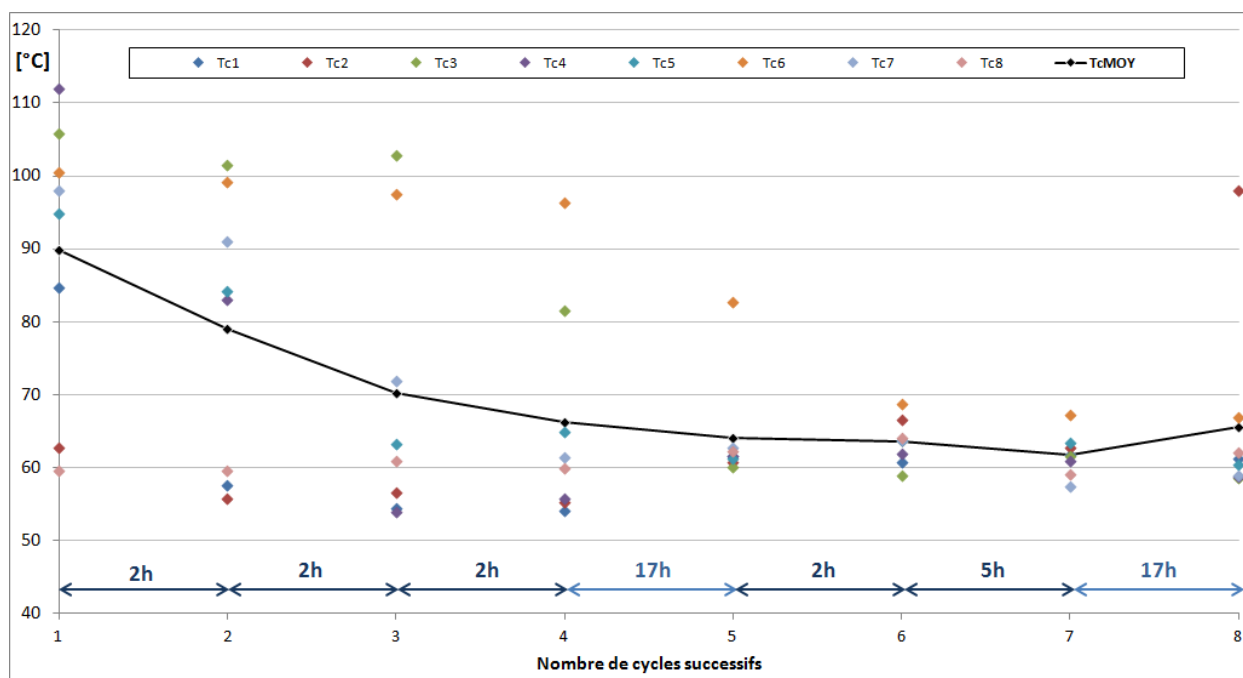


Figure 5-8 : Diminution de la température moyenne de cristallisation de l'érythritol sans additif

Ainsi, en maintenant à l'état liquide l'érythritol en présence de dioxygène, on observe non seulement un brunissement qui traduit une dégradation du MCP, mais également une augmentation de son degré moyen de surfusion.

♦ **Effet des différents additifs sur le degré de surfusion de l'érythritol :**

Afin de prendre en compte le caractère aléatoire de la germination, ainsi que la lente dégradation de l'érythritol au cours des cycles successifs, pour chaque série de 8 tubes, la température de cristallisation de l'érythritol seul est enregistrée avec la moyenne des 2 tubes référence, que l'on compare aux températures de cristallisation des 6 autres tubes contenant l'additif.

La représentation graphique suivante (Figure 5-9) permet de visualiser rapidement si l'additif se comporte comme un catalyseur de germination :

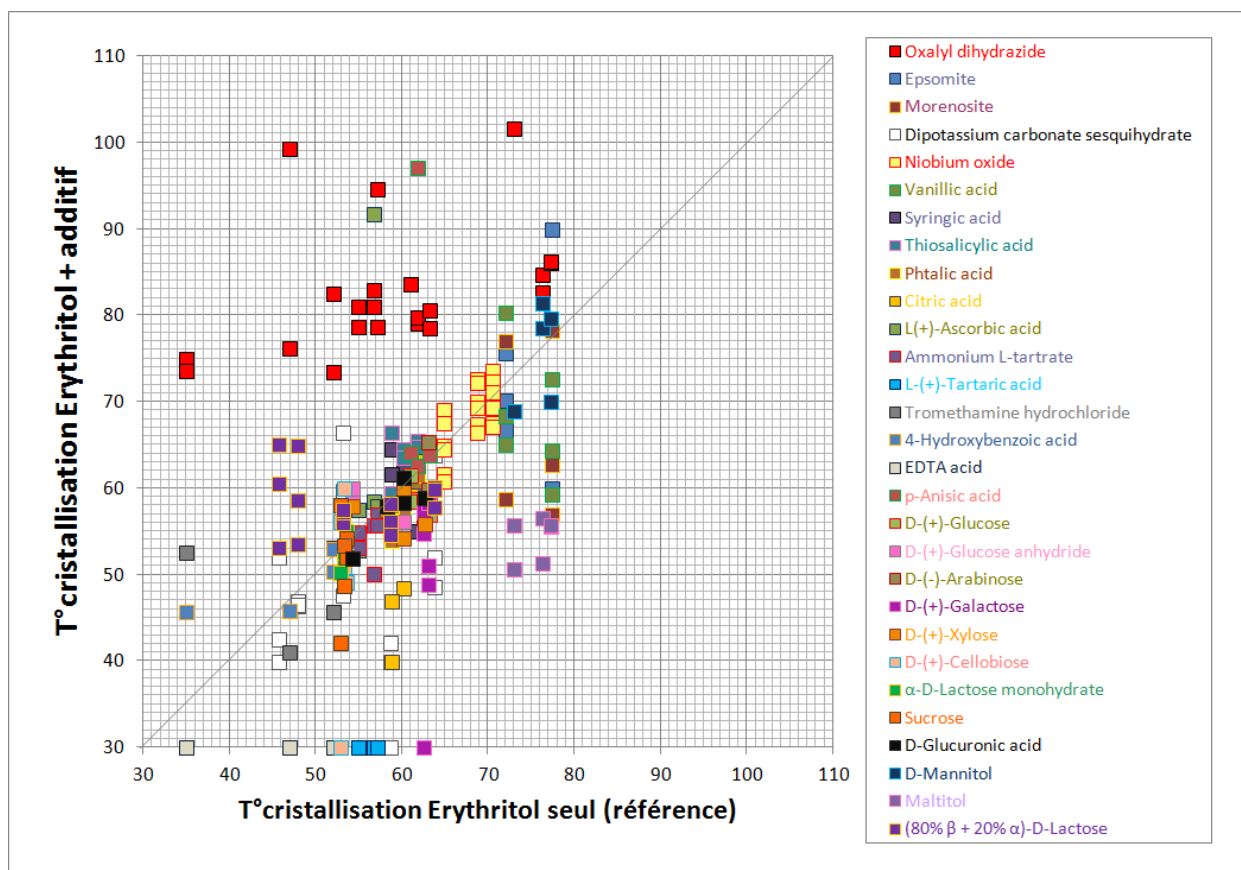


Figure 5-9 : Influence des différents additifs sur la température de cristallisation de l'érythritol

Si les points sont répartis de part et d'autre de la première bissectrice, l'additif ne peut être considéré comme un agent nucléant de l'érythritol. En revanche, si ces points sont majoritairement au-dessus de cette droite, l'additif joue le rôle de catalyseur de germination, et peut-être envisagé comme agent nucléant.

C'est le cas de l'oxalyl dihydrazide : sur les 23 essais réalisés, la température moyenne de cristallisation de l'érythritol + oxalyl dihydrazide est de 82,7°C, pour 59°C pour l'érythritol seul.

Le (80%β + 20%α)-D-Lactose permet de réduire la surfusion moyenne de 4°C, mais cet effet est jugé trop faible pour mériter plus d'investigations.

V.1.4. Effet de l'oxalyl dihydrazide sur la cristallisation de l'érythritol

◇ Observation dans les tubes à essais :

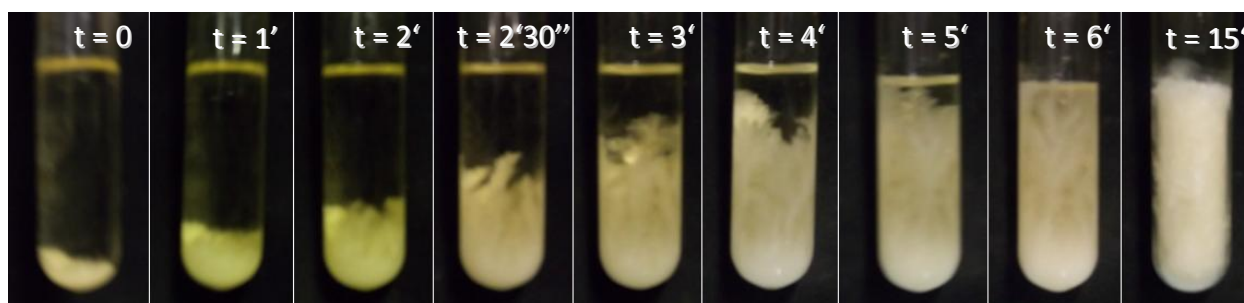


Figure 5-10 : Cristallisation de l'érythritol en présence d'oxalyl dihydrazide

La séquence vidéo de la Figure 5-10 montre la croissance de la phase solide de l'érythritol, à partir des cristaux d'oxalyl dihydrazide qui reposent au fond du tube. En l'absence d'agent nucléant, la cristallisation s'amorce plutôt dans les zones d'extraction maximale de la chaleur : la surface du liquide et les parois latérales.

◇ Calorimétrie XL :

Cette expérimentation vise à vérifier que l'oxalyl dihydrazide (O.D), ou acide oxalique hydrazide, est bien un agent nucléant de l'érythritol. Pour cela, 1% en masse de ce composé est ajouté au même échantillon qui a subi 5 cycles de chauffage-refroidissement pour une température moyenne de cristallisation de 60,9°C (cf. IV.2.1).

6 nouveaux cycles sont réalisés à la même vitesse de 6°C/h. Les températures de cristallisation diminuent de cycle en cycle et semblent se stabiliser autour de 80°C, réduisant ainsi la surfusion de 20°C.

Lors du test suivant sur le même échantillon à 2% en masse d'O.D, la température de cristallisation varie de façon aléatoire autour de 90°C au cours de 10 cycles. La moyenne est de 91,2°C, soit une réduction de la surfusion initiale de plus de 30°C (voir Figures 5-11, 5-12 et Tableau 5-4).

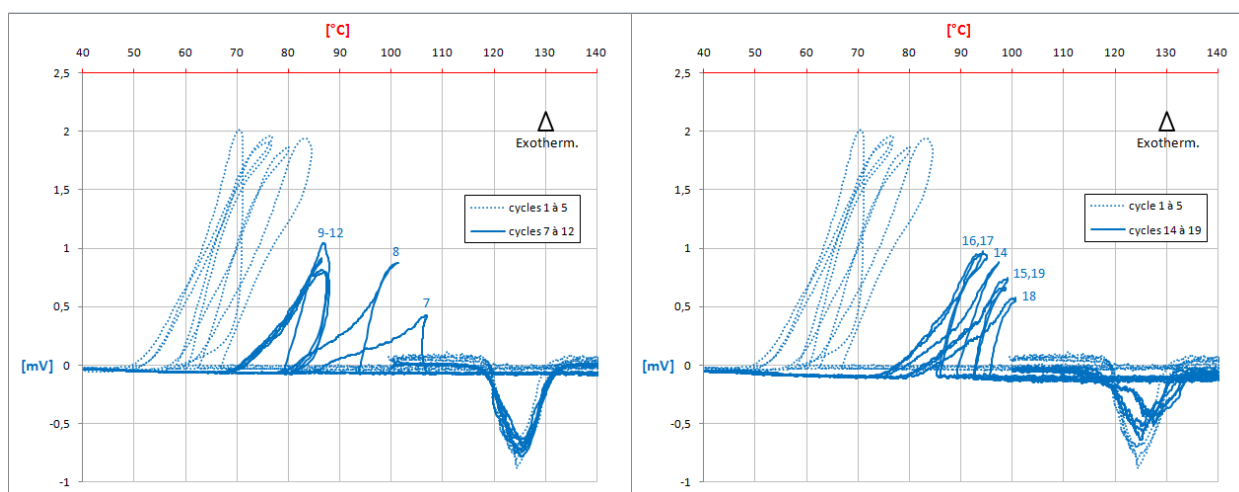


Figure 5-11 : Cycles 7 à 12 avec 1% d'O.D dans l'érythritol ; Cycles 14 à 19 avec 2% d'O.D dans l'érythritol

(1%)	Tcristallisation [°C]	(2%)	Tcristallisation [°C]
7 ^{ème} cycle	106,0	14 ^{ème} cycle	89,5
8 ^{ème} cycle	93,7	15 ^{ème} cycle	92,5
9 ^{ème} cycle	80,8	16 ^{ème} cycle	86,0
10 ^{ème} cycle	81,1	17 ^{ème} cycle	85,2
11 ^{ème} cycle	80,4	18 ^{ème} cycle	95,6
12 ^{ème} cycle	79,2	19 ^{ème} cycle	92,5
		20 ^{ème} cycle	100,5
		21 ^{ème} cycle	87,2
		22 ^{ème} cycle	89,9
		23 ^{ème} cycle	92,9
Moyenne	86,9	Moyenne	91,2

Tableau 5-4 : Température de cristallisation de l'érythritol au cours des cycles successifs

L'oxalyl dihydrazide catalyse donc bien la germination de l'érythritol, mais son comportement lors de l'essai avec 1% de masse laisse supposer qu'il se dissout lentement dans l'érythritol liquide.

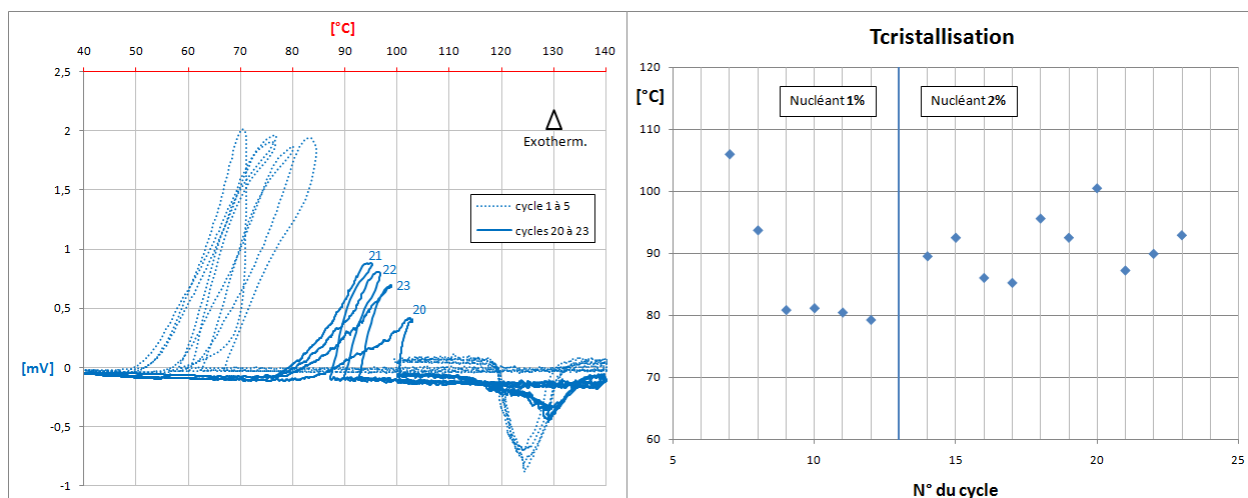


Figure 5-12 : Cycles 20 à 23 avec 2% d'O.D dans l'érythritol ; Température de cristallisation en fonction du cycle

Outre la diminution du degré de surfusion, l'amplitude du pic endothermique de fusion diminue au cours des cycles successifs, ce qui laisse supposer une dégradation du matériau. Lors de ces essais, seule la moitié de la capsule est remplie d'érythritol, le volume libre étant occupé par de l'air. De plus, à partir du 14^{ème} cycle, l'étanchéité de la capsule s'est partiellement rompue et un peu d'huile du bain a pénétré l'enveloppe. Ces éléments peuvent participer à la décomposition de l'érythritol.

Enfin, la présence d'oxalyl dihydrazide, qui appartient à la famille des acides dicarboxyliques peut potentiellement aussi accélérer cette dégradation. Les mécanismes de décomposition de ce MCP sont étudiés plus en détail au § V.3.

◇ Expérience sur plaque chauffante :

Afin de confirmer la dissolution de l'oxalyl dihydrazide dans l'érythritol, une expérience visuelle a été mise au point : une plaque chauffante est recouverte de ruban adhésif d'aluminium sur lequel sont déposés quelques grammes d'érythritol, sur une épaisseur d'environ 2mm. Un thermocouple fixé sur la plaque chauffante à proximité de l'échantillon permet de suivre avec précision la température, pendant qu'un caméscope filme les changements d'état au cours de plusieurs cycles de chauffages-refroidissements.



Figure 5-13 : Dispositif expérimental de cristallisation sur plaque chauffante (Vue de dessus)

La fusion est menée en quelques minutes, le refroidissement est effectué sur l'inertie de la plaque chauffante. La 1^{ère} cristallisation de l'érythritol permet de fixer une référence en estimant l'erreur sur la mesure de la température : la germination se produit à 70°C mesuré sur le thermocouple. Au cours du 2^{ème} cycle, lorsque le MCP est entièrement fondu, quelques grains d'oxalyl dihydrazide sont déposés en petits îlots de tailles différentes (voir les extraits de films en Annexe D).

Les enregistrements vidéo confirment que les cristaux d'oxalyl dihydrazide jouent bien le rôle de sites de nucléation pour l'érythritol ; la cristallisation est toujours amorcée avant 80°C.

Mais au cours des cycles successifs, les sites où l'agent nucléant avait été disposé disparaissent peu à peu, en commençant par le plus petit d'entre eux. Au bout du 8^{ème} refroidissement, il ne reste plus que le site où la quantité d'oxalyl dihydrazide déposée était la plus importante. 3 cycles plus tard, l'agent nucléant n'est plus visible dans le MCP, il est entièrement dissout. Lors du refroidissement suivant, l'érythritol cristallise seul, à une température mesurée de 51°C.

◇ Solubilité de l'agent nucléant

L'expérience menée sur plaque chauffante permet de confirmer la solubilité de l'oxalyl dihydrazide dans l'érythritol liquide. Il est donc nécessaire de mesurer cette solubilité à 130°C. Selon cette valeur l'effet d'alliage peut modifier l'enthalpie et la température de changement d'état du matériau [5]. Dans ce but, des échantillons d'érythritol contenant différentes quantités d'oxalyl dihydrazide ont été préparés pour être soumis à un vieillissement thermique. Les résultats sont présentés au § V.3 de ce chapitre.

V.1.5. Utilisation d'ultrasons

Une approche différente pour rompre la surfusion d'un MCP et forcer sa cristallisation consiste à perturber mécaniquement le liquide. Parmi les différentes méthodes étudiées, l'utilisation de transducteurs ultrasonores a déjà donné des résultats notables. ONA, MATSUDA *et al.* [9, 10, 24] ont prouvé que le degré de surfusion d'une masse de 2 kg l'érythritol pouvait être considérablement réduit ($< 5^{\circ}\text{C}$) par un générateur d'ultrasons de 50 W émettant des ondes de 30 kHz dans le liquide surfondu.

La dissipation de l'énergie dans le MCP génère une diffusion acoustique, qui améliore à la fois le transport de masse et la diffusion thermique au sein du liquide [25]. Les gradients de vitesse et les courants ainsi générés se superposent à ceux créés par convection naturelle et mènent parfois à des turbulences au contact des parois du contenant, améliorant ainsi le transfert de chaleur [26].

Les ondes acoustiques peuvent également, selon leur puissance et leur fréquence d'oscillation, donner naissance au phénomène de cavitation acoustique. L'onde émise par les transducteurs se déplace dans toute l'enceinte et crée des vagues de compression et d'expansion dans le liquide, sa densité n'est plus homogène à l'échelle microscopique. Pour de fortes puissances, l'expansion peut être si importante que certaines liaisons moléculaires sont rompues, créant des bulles microscopiques de vide partiel [25]. Lorsque la pression autour de la bulle augmente, celle-ci s'effondre violemment. LEGAY *et al.* [26] rapportent que l'impact lors de l'effondrement d'une bulle de cavitation peut durer 10^{-7} s et atteindre une pression locale de plus de 190 MPa. Ce phénomène de cavitation est considéré comme le principal effet d'amélioration du transfert thermique au moyen d'ultrasons. En effet, l'implosion des bulles à proximité d'une interface solide-liquide perturbe les couches limites des gradients thermiques et de vitesse, ce qui réduit la résistance thermique et crée de micro-turbulences dans le liquide.

Ces effets de diffusion et cavitation acoustiques peuvent être utilisés dans la technologie des MCP pour améliorer le transfert thermique lors des étapes de fusion ou cristallisation, mais peuvent également favoriser la germination de la phase solide, comme dans le cas de l'expérience d'ONA, MATSUDA *et al.* [9, 10, 24]. Il est possible qu'un rapprochement des atomes, suite aux chocs induits par les ondes de compression, soit à l'origine de la formation des germes.

Une expérience à l'échelle du laboratoire a été mise au point pour illustrer l'intérêt des ultrasons sur la germination des polyols. Une sonde ultrasonique connectée sur un générateur à puissance variable (200-750 W) générant des ondes d'une fréquence de 20 kHz, est immergée dans un bécher d'érythritol liquide. L'effet des ultrasons sur la germination de l'érythritol est observé visuellement, tandis qu'un thermocouple plongé dans le liquide enregistre l'évolution de la température au cours de l'expérience.

Le bécher est disposé sur une plaque chauffante pour fondre entièrement le polyol, et refroidi naturellement par arrêt du chauffage. L'existence d'un gradient thermique dans le MCP liquide entraîne, en l'absence d'ultrasons, une germination en surface du liquide et une croissance cristalline le long de la sonde puis des parois du bécher (Figure 5-14-a).

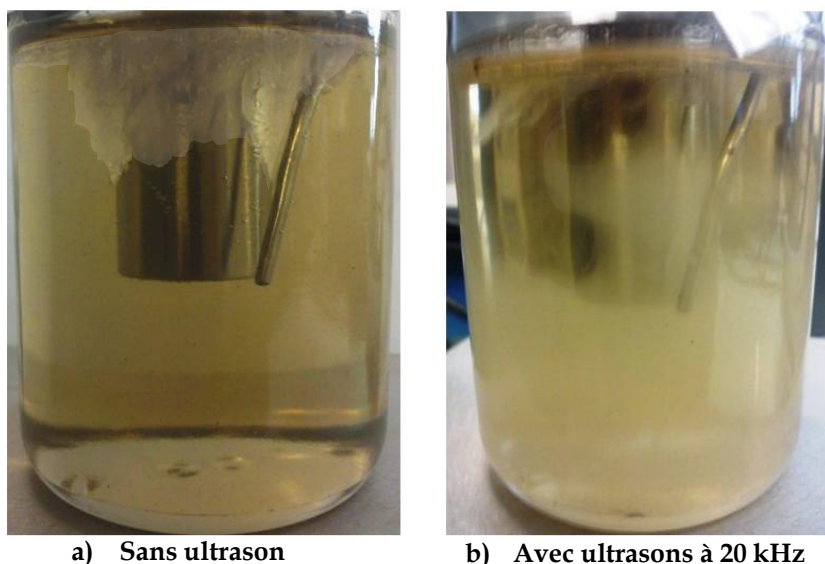


Figure 5-14 : Vue de la cristallisation de l'érythritol sans ultrason et avec ultrasons (fréquence 20 kHz ; puissance 350 W)

En générant des ultrasons dans l'érythritol surfondu, on observe la formation de fins cristaux dispersés dans tout le volume (Figure 5-14-b). La croissance cristalline est plus uniforme; le solide obtenu est formé de grains fins qui se différencient des dendrites observées lors de la cristallisation sans ultrason. La Figure 5-15 montre l'évolution de la température mesurée par le thermocouple à proximité de la sonde ultrasonique, dans les deux cas. L'utilisation d'ultrasons a permis de réduire le degré de surfusion à moins de 5°C.

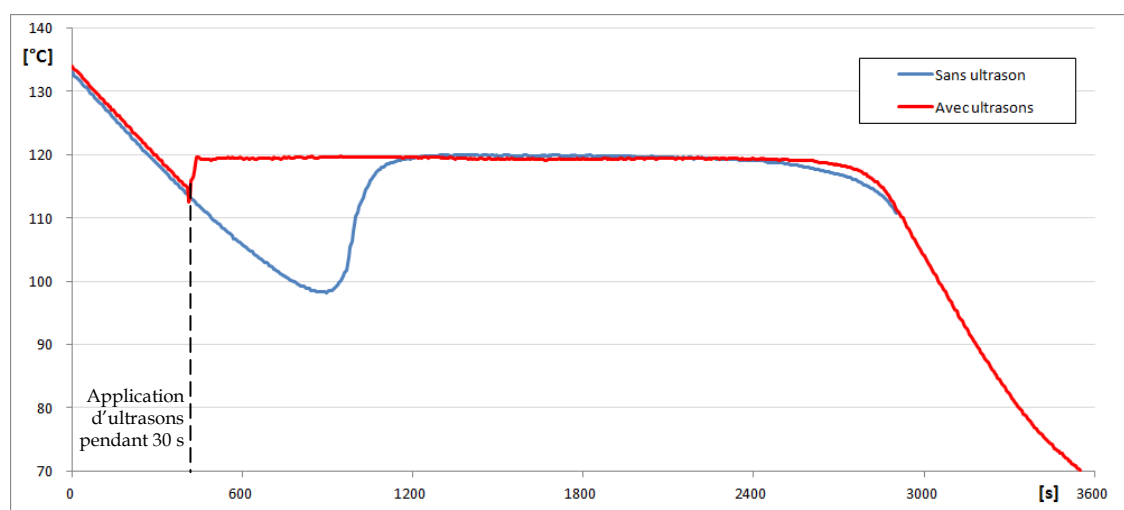


Figure 5-15 : Évolution de la température du liquide pendant la cristallisation de l'érythritol sans ultrason et avec ultrasons (fréquence 20 kHz ; puissance 350 W)

La même expérience a été réalisée pour le sorbitol et le xylitol, mais pour ces MCP, la cristallisation n'a pas été amorcée. La génération d'ultrasons à 20 kHz n'a eu pour effet que de réchauffer le liquide surfondu par l'agitation de ses molécules. D'autres fréquences et puissances d'ultrasons pourraient peut-être permettre de forcer la germination de ces deux polyols, mais une telle étude nécessite l'utilisation de transducteurs ultrasonores multifréquences. Ce type de générateur d'ultrasons n'est généralement pas utilisé par les laboratoires de recherche, par manque d'applications.

V.2. Mesures de densités liquides

Des valeurs de la masse volumique de l'érythritol à l'état liquide sont disponibles dans la littérature (1300 kg/m^3 à 140°C [12, 13, 20, 21]). À notre connaissance celles du sorbitol et du xylitol ne le sont pas. Cette donnée est indispensable pour évaluer la densité énergétique du milieu de stockage et sa variation de volume lors des cycles de charge et de décharge.

Pour cette raison, a été mise au point une mesure de la masse volumique à l'état liquide, en utilisant le principe de la poussée d'Archimède. Le dispositif expérimental présenté ci-dessous a également été utilisé dans la détermination des densités des liquides de compositions eutectiques de nitrates (*cf.* chapitre VI).

V.2.1. Dispositif expérimental

La détermination de la masse volumique du liquide repose sur la différence de poids observée entre un corps immergé dans le liquide (noté P_2) et le même corps à l'air libre (noté P_1). La différence entre les deux pesées résulte de la poussée d'Archimède (notée F_a) exercée par le liquide sur le corps. On peut donc écrire le bilan de forces :

$$P_2 = P_1 - F_a$$

$$m_2 \cdot g = m_1 \cdot g - \rho_{\text{liquide}} \cdot V_{\text{immergé}} \cdot g \quad (5.4)$$

$$\rho_{\text{liquide}} = (m_1 - m_2) / V_{\text{immergé}} \quad (5.5)$$

Les pesées sont effectuées à l'aide d'une balance Mettler B6 dont on a retiré le plateau et ajusté la tare (Figure 5-16). Une masselotte de platine est suspendue au fléau de la balance et immergée dans le liquide dont on désire déterminer la densité :

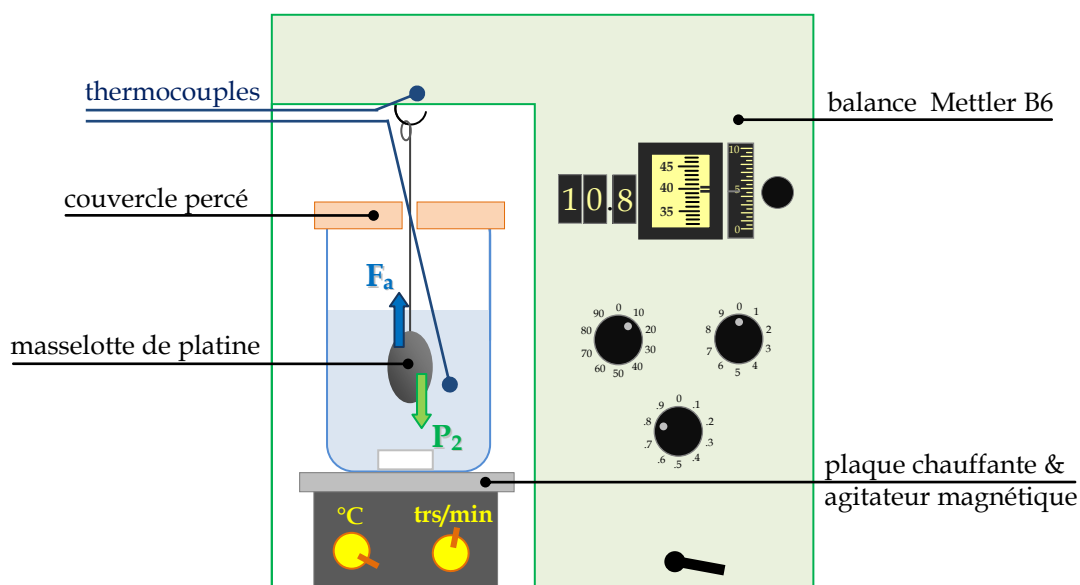


Figure 5-16 : Schéma de principe de la mesure de masse volumique par la méthode d'Archimède

◇ Détermination du volume immergé :

Pour tous les essais, la masselotte de platine est immergée 1 cm au-dessous du niveau du liquide. Son volume est déterminé par étalonnage dans l'eau distillée, dont la masse volumique en fonction de la température est bien connue¹.

En considérant les notations suivantes :

$$\begin{aligned} V_{\text{immergé}} &= (V_{\text{pendule}} - V_{\text{fil}}) + V_{1 \text{ cm de fil}} \\ V_{\text{pendule}} &= m_1 / \rho_{\text{masselotte}} \end{aligned} \quad (5.6)$$

La masse volumique de la masselotte peut être déterminée à partir de l'équation (5.5) :

$$\rho_{\text{masselotte}} = \frac{m_1}{\frac{(m_1 - m_2)}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} + V_{\text{fil}} - V_{1 \text{ cm de fil}}} \quad (5.7)$$

En effectuant plusieurs mesures de m_2 à différentes températures de l'eau distillée, on détermine avec une faible erreur la masse volumique du matériau de la masselotte, quasi-constante dans la gamme de température de l'étude : 21,0 g/cm³ (platine pur : masse volumique de 21,45 g/cm³ à 20°C ; dilatation linéaire de 9.10⁻⁶ K⁻¹).

◇ Protocole Expérimental :

Dans un environnement exempt de perturbation (vibrations, variations de température ou d'humidité, etc.), la balance mécanique Mettler B6 a une exactitude de l'ordre 0,01 mg.

La présence d'une plaque chauffante à l'intérieur de l'enceinte de pesée vient perturber cette précision. En effet, lorsque la température dans l'enceinte de la balance augmente, l'équilibre du fléau est modifié et une dérive de la tare est observée. Pour cette raison, un thermocouple fixé au niveau du crochet du fléau (Figure 5-16) permet de suivre la température de l'enceinte, et d'appliquer un terme correcteur aux masses lues. On retranchera par exemple 9 mg à la masse mesurée si la température de l'enceinte a augmenté de 25°C par rapport à la température ambiante (Figure 5-17).

Un couvercle percé permet de réduire l'évaporation du liquide et son éventuelle condensation sur les parties les plus froides de la balance.

L'agitateur magnétique permet de brasser légèrement le liquide pour homogénéiser sa température, qui est enregistrée à l'aide d'un thermocouple positionné près de la masselotte de platine. L'agitation doit être suffisamment faible pour ne pas faire osciller la masselotte. Cette vitesse d'agitation est ajustée en fonction de la viscosité du liquide.

¹ Référence : NIST, *Propriétés thermophysiques des systèmes fluides*

Pour mesurer la masse volumique d'un liquide en fonction de la température, on procède comme suit : Premièrement, est effectuée une pesée de la masselotte de platine à température ambiante (lecture de m_1). Ensuite, le bécher rempli de MCP est disposé sur la plaque chauffante. On y introduit un thermocouple et la masselotte, à travers le couvercle. On chauffe graduellement le MCP jusqu'à ce qu'il atteigne la température maximale désirée, puis le chauffage est coupé. Pendant le refroidissement naturel, on relève la masse et la température du liquide à intervalles réguliers (lecture de m_2 en fonction de T). L'équation (5.5) nous permet ensuite d'obtenir la masse volumique du MCP liquide, en fonction de sa température. On a finalement :

$$\rho_{\text{liquide}}(T) = [m_2(T) - m_{1(T_{\text{amb}})}] \cdot \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}(T)}{[m_{2(\text{H}_2\text{O})}(T) - m_{1(T_{\text{amb}})}]}$$

◇ Incertitude des mesures :

Pour la lecture de m_1 à T_{ambiante} , on tolère une erreur δm_1 de $\pm 0,5$ mg sur une masse d'environ 11,5 g. Lors de la mesure de m_2 au cours du refroidissement du MCP, des oscillations de la masse peuvent conduire à une erreur δm_2 de ± 2 mg sur une masse d'environ 10,5 - 11 g. Par conséquent, l'erreur relative $\delta m/(m_2 - m_1)$ est de l'ordre de $\pm 0,5$ à $\pm 1\%$. L'erreur relative considérée pour la masse volumique de l'étalon $\delta \rho_{\text{H}_2\text{O}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ est de 1%. Au final, l'erreur relative totale sur la masse volumique liquide déterminée n'est que de ± 2 à $\pm 3\%$.

La précision de ces résultats est vérifiée en effectuant une détermination de la masse volumique en fonction de la température, pour un liquide dont on dispose de valeurs références, l'huile NF de Paratherm¹ :

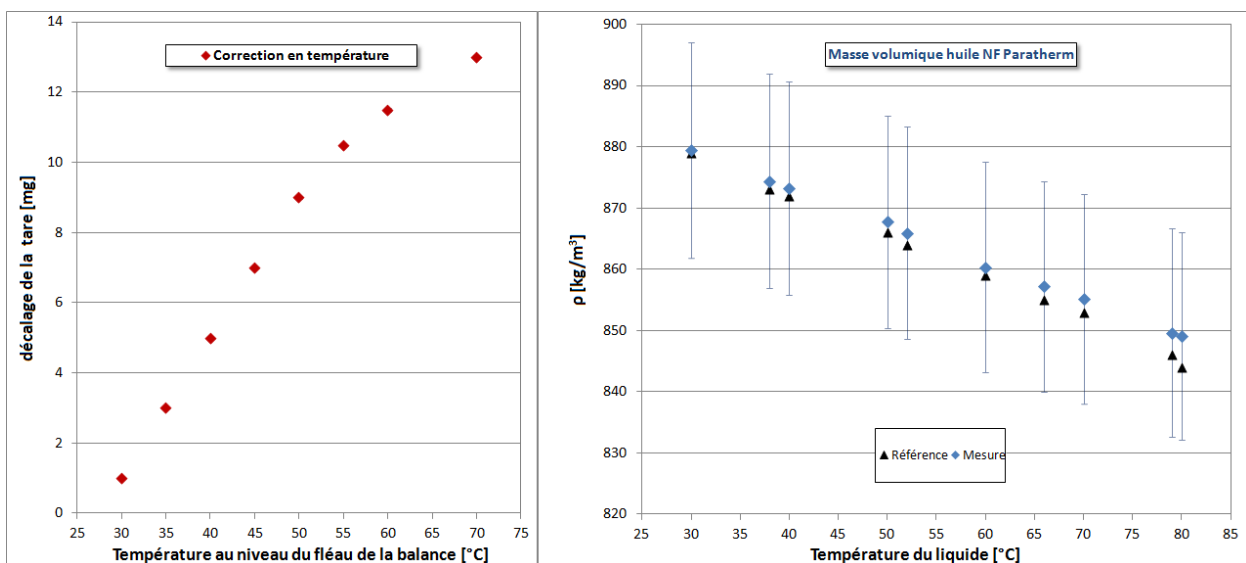


Figure 5-17 : Termes correcteurs appliqués aux mesures des masses en fonction de la température de la balance ; Évolution de la masse volumique de l'huile NF de Paratherm mesurée à l'aide de ce dispositif

¹ Référence : Données techniques, Paratherm Corporation

V.2.2. Densités liquides des polyols

Pour chacun des trois polyols, deux séries de mesures ont été réalisées. Elles donnent des résultats cohérents présentés sur les Figures 5-18 à 5-20.

Sur chacune de ces figures est indiqué le point de fusion du composé, ainsi qu'une équation du 1^{er} ordre permettant de décrire l'évolution de la densité en fonction de la température, pour la zone où le liquide n'est pas en surfusion.

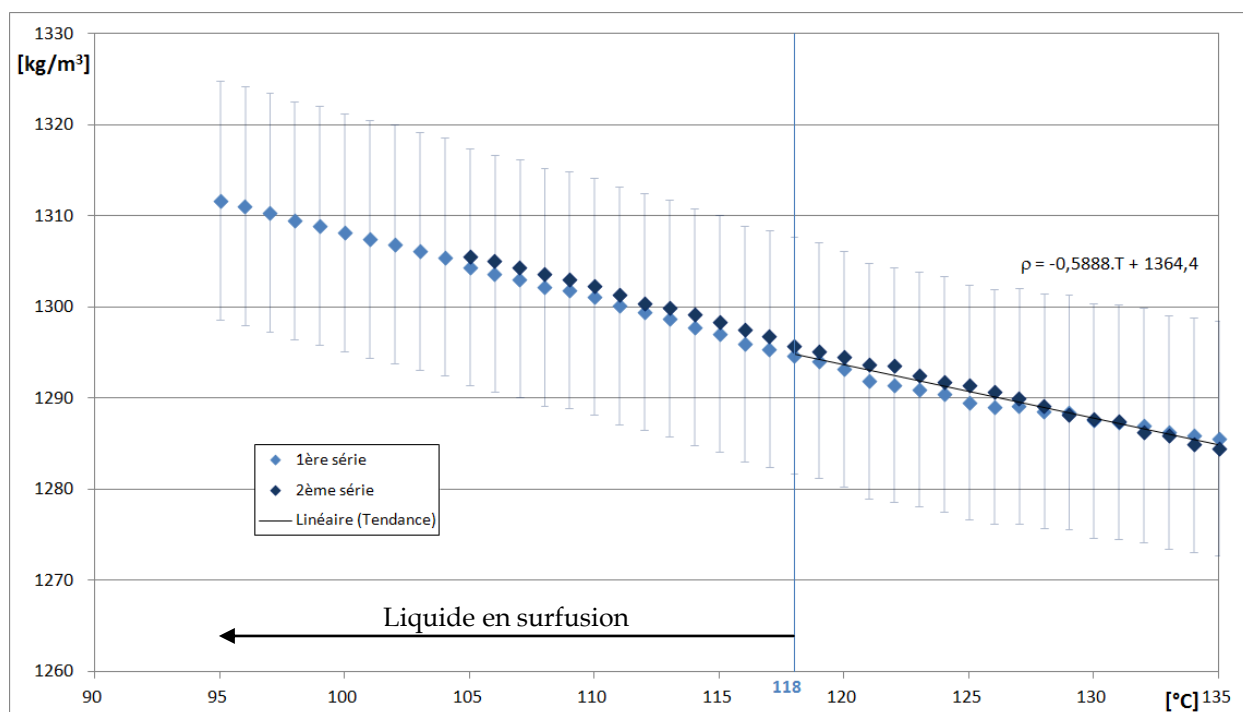


Figure 5-18 : Évolution de la masse volumique de l'érythritol liquide en fonction de la température

Ces données de masse volumique liquide combinées aux résultats calorimétriques, permettent le calcul de la chaleur latente rapportée au volume du MCP liquide :

Polyol	T fusion [°C]	Chaleur latente de fusion [kJ/kg]	Masse volumique [kg/m³]	Contraction pendant cristallisation [%]	Chaleur latente volumique (MCP liquide) [kWh/m³]
Erythritol (Mitsubishi)	118°C	338	1480 ^{25°C} 1290 ^{126°C}	13	121
Sorbitol (Molekula)	94°C	174	1489 ^{20°C} 1410 ^{98°C}	5	68
Xylitol (Molekula)	94°C	252	1520 ^{20°C} 1360 ^{110°C}	11	95

Tableau 5-5 : Propriétés thermophysiques des polyols étudiés

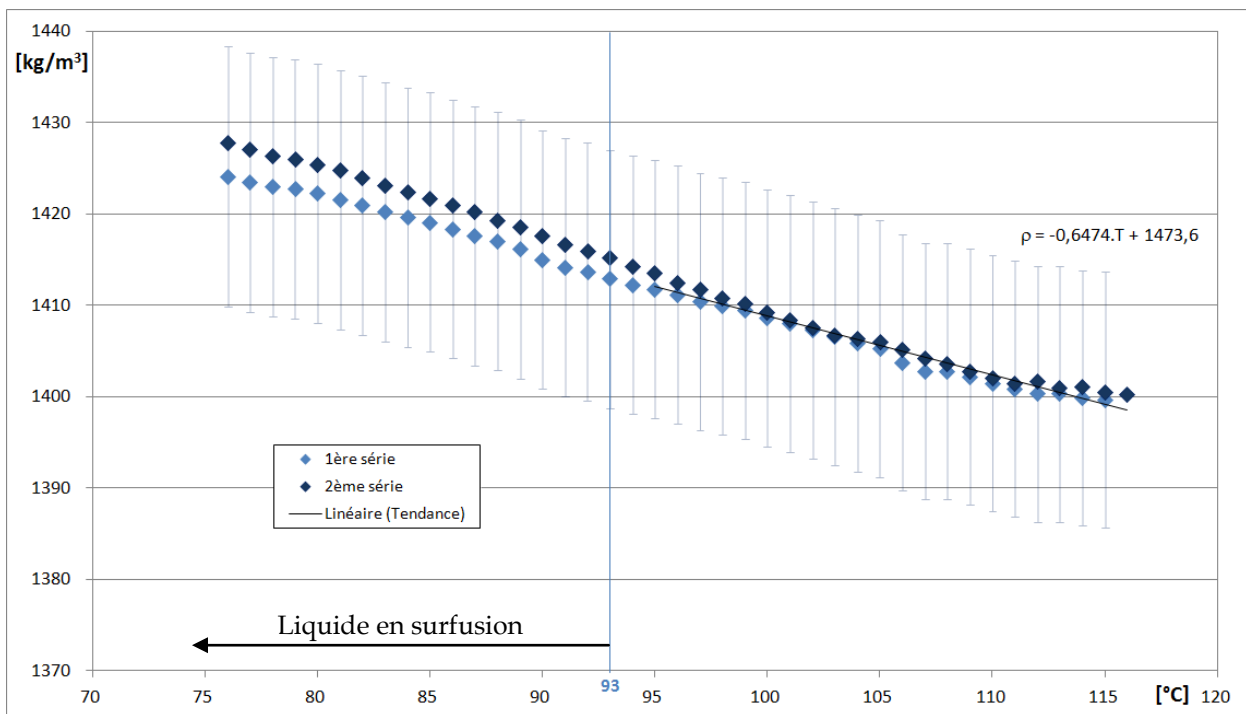


Figure 5-19 : Évolution de la masse volumique du sorbitol liquide en fonction de la température

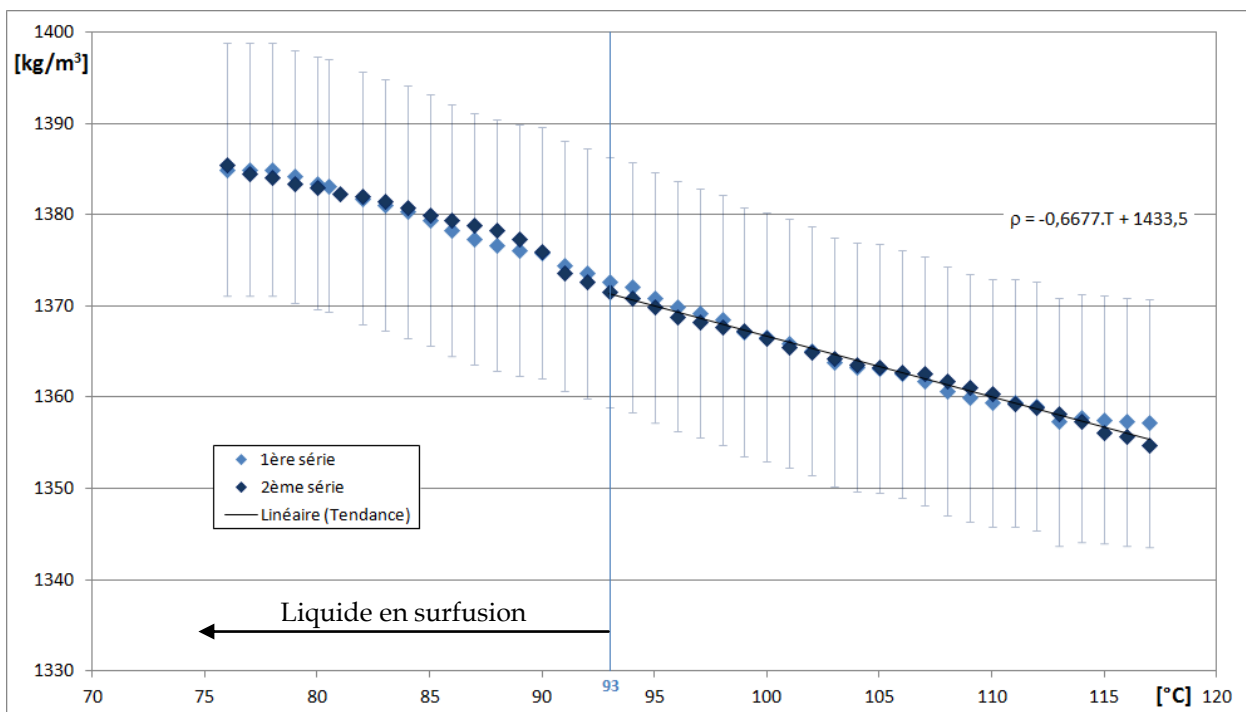


Figure 5-20 : Évolution de la masse volumique du xylitol liquide en fonction de la température

V.3. Étude du vieillissement de l'érythritol

Lors des expériences réalisées pour rechercher un agent nucléant de l'érythritol, une altération du MCP au cours des cycles thermiques a été observée : diminution de l'enthalpie de fusion, augmentation du degré de surfusion, couleur brune de l'échantillon. La principale étude de la stabilité thermique, rapportée par KAKIUCHI *et al.* [20], détaille les mécanismes de la transformation de l'érythritol en érythritane, par déshydratation de la position 1,4. La synthèse d'un tel éther cyclique peut-être réalisée en chauffant un sucre d'alcool en présence d'un catalyseur acide. Dans le cas de l'érythritol, ce catalyseur peut être formé par réaction de l'érythritane avec du dioxygène (Figure 5-21) :

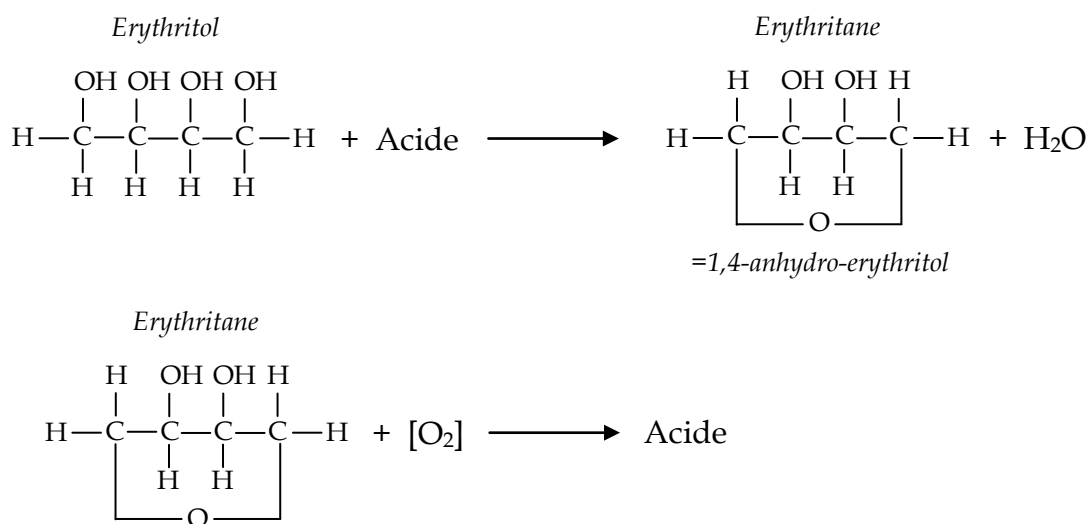


Figure 5-21 : Mécanismes de dégradation de l'érythritol [20]

Cette dégradation du MCP est donc plus rapide lorsque le renouvellement en dioxygène est rendu possible, comme dans le cas des études menées dans des tubes à essais (*cf.* V.1.3), ou lorsque le volume occupé par l'air dans le contenant est important, ce qui était le cas de la capsule du calorimètre XL remplie seulement à 50% en volume (*cf.* V.1.4).

KAKIUCHI *et al.* concluent également de leur étude que la durée de vie de l'érythritol dépend également de la température maximale à laquelle est portée le MCP liquide : plus celle-ci est élevée, plus la dégradation est accélérée [20].

Afin de vérifier l'influence de ce mécanisme de décomposition du MCP sur ses propriétés à la fusion, une expérience de chauffage continu de l'érythritol a été menée. Le MCP sous forme pulvérulente a été encapsulé dans des creusets de DSC étanches en acier inoxydable, sertis d'un joint en nickel. Ainsi conditionné, le MCP a été longuement maintenu dans l'état liquide à 130°C. Le volume d'air contenu dans le creuset au moment de l'encapsulation correspond à $43 \pm 13\%$ du volume utile du creuset. Durant ce traitement thermique le creuset refroidi à température ambiante, est analysé par DSC à divers instants.

◇ Effet de l'Oxalyl Dihydrazide :

Les expériences présentées précédemment ont montré que l'oxalyl dihydrazide améliore la nucléation de l'érythritol (cf. V.1.3), mais également qu'il tend à se dissoudre dans la phase liquide, accélérant ainsi la dégradation des propriétés à la fusion (cf. V.1.4).

L'expérience de vieillissement de l'érythritol à 130°C en présence d'air dans des creusets de DSC est l'occasion de vérifier ces observations, par la mesure systématique des enthalpies et températures de fusion d'échantillons contenant différentes proportions de l'agent nucléant.

◇ Préparation des échantillons :

Les creusets de DSC en acier inoxydable ont une capacité utile de 30 μ L et pourraient donc contenir jusqu'à 38,64 mg d'érythritol liquide à 130°C (cf. V.2.2). Pour des raisons pratiques, le MCP est introduit dans les creusets à température ambiante, sous forme d'une fine poudre. La pesée précise de l'échantillon permet de calculer le volume d'air emprisonné dans le creuset au moment du sertissage.

La préparation des creusets contenant de faibles proportions d'oxalyl dihydrazide (O.D.) est plus délicate, car il convient de prélever un échantillon de petite taille dans un mélange pulvérulent très dilué. Le protocole utilisé pour la confection des mélanges présentés dans le Tableau 5-6 est le suivant :

- L'érythritol est fondu dans un flacon en verre de 20 mL, déposé sur la plaque chauffante d'un agitateur magnétique (~ 9 g).
- Lorsque le MCP est entièrement liquide et agité, l'oxalyl dihydrazide est ajouté.
- Après quelques minutes d'agitation, le mélange est cristallisé toujours sous agitation. Les cristaux d'O.D sont suffisamment petits (~200 μ m) pour que statistiquement quelques dizaines soient piégés dans un volume homogène de mélange correspondant au volume utilisé en creuset DSC.
- Le solide résultant est ensuite broyé, et un prélèvement de la poudre obtenue est conditionné dans un creuset en acier inox de DSC, puis pesé.

Nom du MCP	<u>Préparation</u>		Composition réelle [%]	masse de MCP dans le creuset [mg]	Volume utile MCP [%]	Volume utile air [%]
	Erythritol [g]	O.D. [g]				
Erythritol	-	-	0,00%	21,0	54,4	45,6
+0,5% O.D.	8,7266	0,0458	0,52%	24,4	63,2	36,8
+1% O.D.	8,5855	0,0786	0,91%	17,5	45,3	54,7
+1,5% O.D.	8,7233	0,1304	1,47%	23,5	60,8	39,2
+2% O.D.	8,7791	0,1746	1,95%	26,9	69,6	30,4
+3% O.D.	9,1023	0,2736	2,92%	18,3	47,4	52,6

Tableau 5-6 : Contenu des creusets sertis avec différentes compositions d'érythritol + oxalyl dihydrazide

◇ Analyses thermiques par DSC :

Tous les échantillons préparés ont subi un cycle d'analyse thermique par DSC mené à une vitesse de 2°C/min. Les courbes obtenues, présentées sur la Figure 5-22, font office de référence, avant que les MCP ne soient maintenus à l'état liquide pendant plusieurs semaines. Pour ces MCP dont la diffusivité thermique est connue (cf. III.1), l'incertitude relative sur la mesure de l'enthalpie de fusion est de $\pm 6\%$, et $\pm 1^\circ\text{C}$ pour la température *onset* de fusion.

Après maintien à 130°C pendant 672 h (28 jours), les échantillons sont analysés par DSC, au cours de deux cycles menés à la même vitesse de 2°C/min. Ce protocole est répété deux fois, permettant ainsi d'observer l'évolution du MCP après plus de 2000 h à 130°C. Les relevés des enthalpies et températures de fusion des différents échantillons au cours du vieillissement thermique sont présentés sur la Figure 5-23.

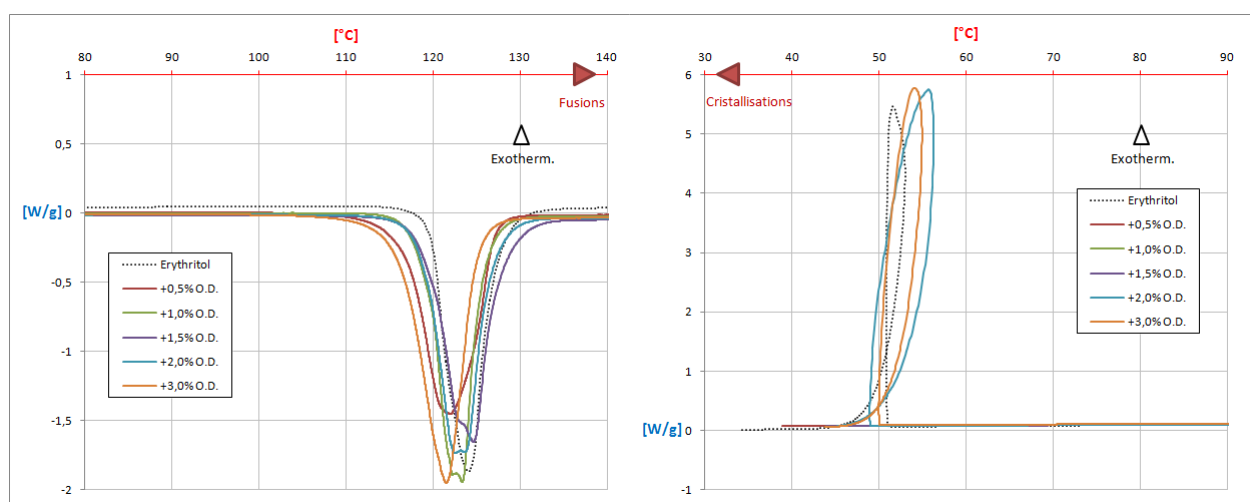


Figure 5-22 : Fusions et cristallisations références, avant vieillissement thermique, à 2°C/min.

Les thermogrammes obtenus avant le traitement thermique de vieillissement des échantillons (Figure 5-22), montrent que pour des ajouts d'oxalyl dihydrazide croissants, la température *onset* diminue, l'intervalle de fusion et la chaleur latente de fusion augmentent. Lors du refroidissement, les deux échantillons contenant la plus grande proportion d'agent nucléant cristallisent à la même température que l'érythritol seul ($50 \pm 1^\circ\text{C}$).

Au cours du vieillissement thermique, on observe que les échantillons qui contiennent la quantité la plus importante d'oxalyl dihydrazide se dégradent plus rapidement (Figure 5-23). La chaleur latente absorbée à la fusion diminue plus rapidement au cours du temps, tout comme la température de fusion.

L'échantillon ne contenant que de l'érythritol se dégrade aussi, mais la diminution de la chaleur latente semble se stabiliser, tout comme la température de fusion. Après plus de 1300 h à 130°C, la diminution de l'enthalpie est de l'ordre de 14,2% ($\sim 290 \text{ J/g}$), et celle de la température de 5,6°C ($114,2 \pm 0,1^\circ\text{C}$). Ces valeurs restent identiques en fin de traitement de 2000 h à 130°C. Il est probable que tout l'oxygène contenu dans le creuset ait été consommé par la réaction de décomposition (le creuset contenant initialement $\sim 1,7 \cdot 10^{-4}$ moles d'érythritol pour $\sim 1,2 \cdot 10^{-7}$ moles d' O_2).

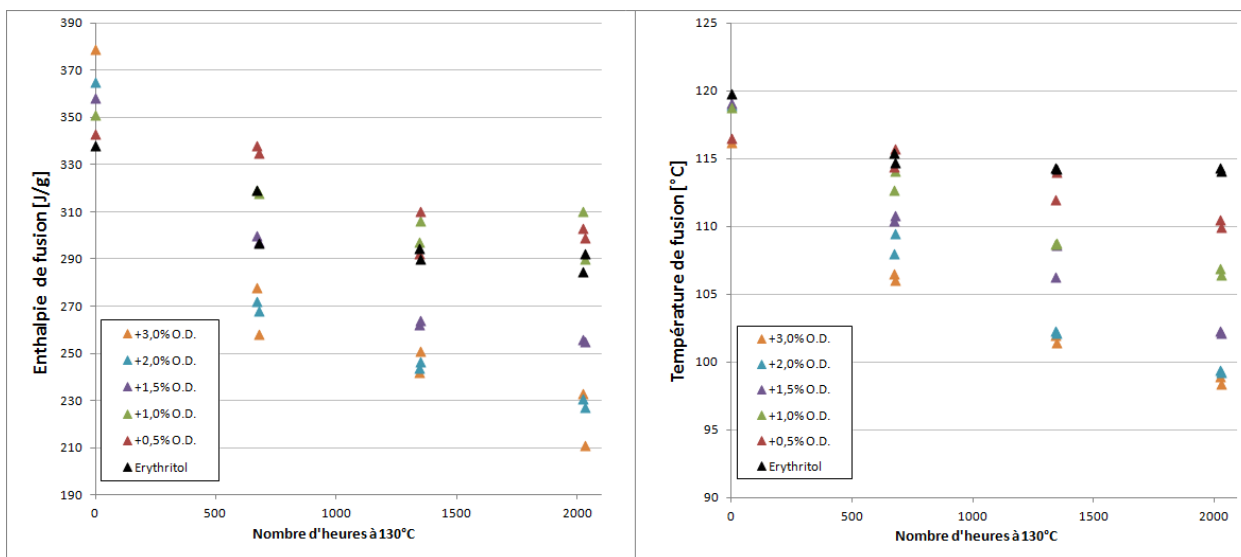


Figure 5-23 : Diminution de la chaleur latente et de la température de fusion au cours du vieillissement thermique

Pour les échantillons contenant l'oxalyl dihydrazide, la réaction de décomposition se poursuit entre 1300 et 2000 h ; une diminution des enthalpies et températures de fusion est encore observable. Il est donc probable que l'oxalyl dihydrazide, qui appartient à la famille des acides dicarboxyliques, soit aussi un catalyseur pour la transformation de l'érythritol en érythritane.

La Figure 5-24 présente les courbes DSC obtenues lors de la dernière campagne d'essais à 2°C/min, après que les échantillons aient été traités 2016 h à 130°C. Ces thermogrammes, à comparer avec ceux de la Figure 5-21 avant vieillissement, montrent clairement que l'acide oxalyl dihydrazide modifie considérablement les propriétés à la fusion de l'érythritol traité thermiquement.

De plus, le pouvoir nucléant de l'oxalyl dihydrazide semble également avoir disparu lors du chauffage continu : le seul échantillon montrant une cristallisation au cours de son refroidissement est celui ne contenant que l'érythritol.

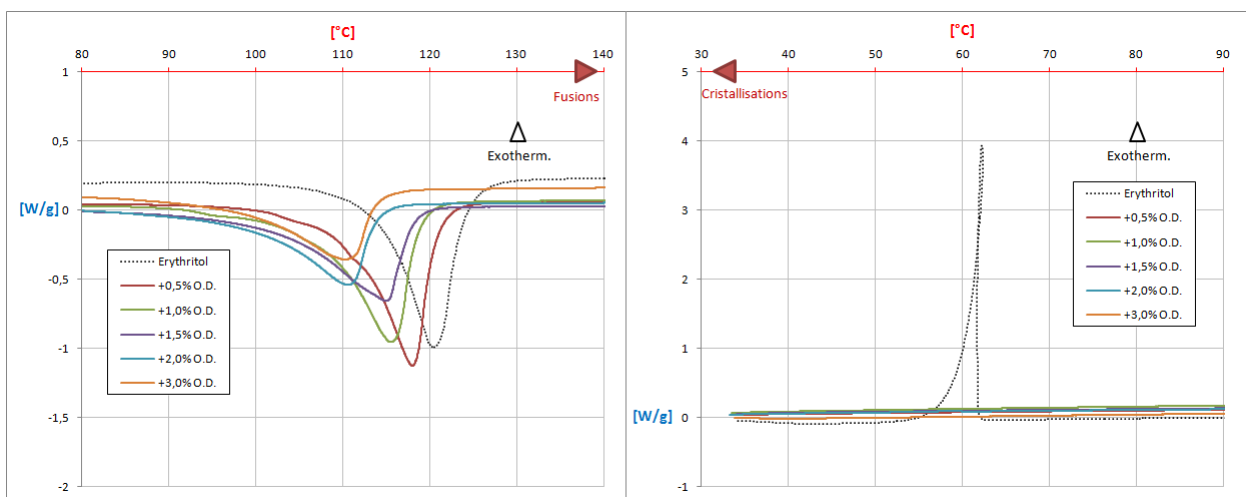


Figure 5-24 : Fusion et cristallisations des mêmes échantillons après 84 jours continus à 130°C

Ces expériences confirment que l'oxalyl dihydrazide n'est pas un agent nucléant adapté pour favoriser la germination de l'érythritol encapsulé en présence d'oxygène, car il a tendance à accélérer la réaction de décomposition de l'érythritol en érythritane, sans améliorer durablement la probabilité de germination du MCP au refroidissement.

Les mesures effectuées sur l'échantillon ne contenant que l'érythritol montrent que la réaction de dégradation du MCP seul semble s'arrêter après plus de 1000 h à 130°C, alors que son enthalpie de fusion a diminué de près de 15%. KAKIUCHI *et al.* [20] ont déjà observé que la réaction de transformation de l'érythritol en érythritane dépend de la concentration en oxygène dans le contenant. Lorsque tout l'oxygène contenu dans le creuset a entièrement été consommé par la réaction, la formation du catalyseur acide s'arrête (*cf.* Figure 5-21).

Pour éviter la formation d'érythritane lorsque le MCP est maintenu à l'état liquide, l'encapsulation doit emprisonner le plus petit volume d'air possible. Idéalement, elle doit être réalisée sous vide ou sous gaz neutre.

V.4. Récapitulatifs de l'étude des polyols

Les mesures de densités des liquides sorbitol, xylitol et érythritol ont permis de déterminer la chaleur latente volumique : respectivement 68, 95 et 121 kWh/m³ de liquide. Ces densités de stockage font partie des plus élevées parmi celles des matériaux d'origine organique. Elles dépassent même celles de certains sels hydratés, réputés pour leur grande enthalpie volumique. À titre de comparaison, on peut citer le MgCl₂.6H₂O, de chaleur latente volumique 68 kWh/m³ de liquide (à 120°C).

Le sorbitol et le xylitol présentent un degré de surfusion rédhibitoire pour l'application de stockage thermique envisagée. Aucune des expériences réalisées n'a permis d'amorcer leur cristallisation d'une autre manière que par ensemencement avec des cristaux du MCP solide. La cinétique de croissance cristalline observée est de plus trop lente pour que les recherches soient poursuivies sur ces deux polyols.

Pour l'érythritol en revanche, des mesures systématiques de la température de cristallisation du liquide surfondu en présence de divers cristaux ont été réalisées. Ces recherches ont permis de mettre en évidence les propriétés nucléantes de l'oxalyl dihydrazide sur ce MCP. Pour des conditions opératoires identiques, la cristallisation de l'érythritol en présence de ces cristaux est en moyenne 30°C supérieure à celle du polyol seul. Les cristaux d'oxalyl dihydrazide peuvent donc servir de sites de nucléation pour l'érythritol surfondu, mais leur lente dissolution au cours des cycles thermiques a été observée. Cette dissolution accélère de plus les mécanismes de décomposition de l'érythritol en érythritane.

L'oxalyl dihydrazide n'est donc pas compatible sur le long terme avec l'érythritol, mais les expériences que nous avons menées permettent de tirer des enseignements sur les mécanismes de germination du polyol.

Si de nombreux additifs possédant des paramètres de mailles très proches de ceux de l'érythritol ont été testés comme précurseurs de la germination du liquide surfondu, aucun d'entre eux ne favorise la formation de cristaux du MCP. Il est probable que les forces d'adhésion entre le liquide et l'additif sont trop faibles. La seule similitude des réseaux cristallins n'est donc pas suffisante pour amorcer la cristallisation.

La recherche raisonnée d'agents nucléants est rendue difficile par le manque de données dans la littérature. Une démarche systématique semble la voie la plus rapide dans la détection d'un additif nucléant, comme ce fût le cas pour l'oxalyl dihydrazide. Le Tableau 5-7 présente les paramètres de maille et la tension de surface de cet agent nucléant, en comparaison avec ceux de l'érythritol. Ils fournissent quelques pistes dans la compréhension du phénomène.

CAS	Nom	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	Densité solide [g/cm ³]	Volume molaire [cm ³ /mol]	Tension de surface [dyne/cm]	Références
149-32-6	Erythritol	12,81	12,81	6,81	90	1,430	85,4	77,2	[17], L.C ¹ , C.S
996-98-5	Oxalyl Dihydrazide	α	3,62	6,83	9,13	99,3	1,759	67,1	[27], L.C, C.S ²
		β	3,76	11,65	5,62	92,8	1,594	74,1	
		γ	5,08	14,67	7,04	114,2	1,641	72,0	
		δ	3,66	14,55	5,07	119	1,663	71,0	
		ϵ	5,37	3,85	12,32	109	1,634	72,3	

Tableau 5-7 : Paramètres cristallins et tensions de surface

Les paramètres de mailles peuvent sembler différents, pourtant un empilement de mailles de l'oxalyl dihydrazide ($7 \times 2 \times 3$ mailles élémentaires) permet de retrouver à 7% près la géométrie d'un empilement de mailles d'érythritol ($2 \times 1 \times 4$). De plus, les tensions de surface assez proches peuvent indiquer une certaine affinité chimique entre les deux composés.

Les dissemblances sur les faces a et c sont alors suffisamment faibles pour que la germination de l'érythritol se produise par épitaxie, en recouvrant les cristaux d'oxalyl dihydrazide (Tableau 5-8).

Paramètre	Oxalyl Dihydrazide α		Erythritol		δ [%]
	Maille [Å]	Cristal [Å]	Maille [Å]	Cristal [Å]	
a	3,62	$7 \times 25,35$	12,81	$2 \times 25,62$	-1,0
b	6,83	$2 \times 13,66$	12,81	$1 \times 12,81$	6,7
c	9,13	$3 \times 27,39$	6,81	$4 \times 27,24$	0,5

Tableau 5-8 : Dissemblances d'empilements d'Oxalyl Dihydrazide et d'Erythritol

Le degré de surfusion de l'érythritol n'a pas été complètement contrôlé par l'ajout d'un agent nucléant, ce qui exclut ce polyol des applications de stockage thermique reposant sur une encapsulation du MCP dans des volumes de quelques cm³.

¹ L.C : <http://www.lookchem.com>

² C.S : <http://www.chemspider.com>

Cependant, compte tenu des autres propriétés (haute enthalpie volumique, compatibilité avec les métaux, faible toxicité, faible coût...), l'érythritol est retenu pour expérimenter d'autres géométries d'échangeurs thermiques permettant de s'affranchir du problème de surfusion en maintenant constamment une partie du MCP solide au moyen d'un « point froid » dans la cuve de stockage.

Une solution envisagée consiste en l'introduction du MCP dans de longs tubes en position verticale dans la cuve de stockage. En respectant la stratification thermique naturelle du fluide caloporteur, il est possible de conserver dans la partie basse de la cuve une zone suffisamment froide pour que le MCP reste au cours des cycles de fonctionnement à l'état solide. Dans ce cas, la cristallisation peut s'amorcer sans surfusion à partir du solide restant. Ce type de configuration est abordé dans le chapitre VII concernant la modélisation de la cuve de stockage (cf. § VII.3.4).

Bibliographie du Chapitre V

- [1] VOLMER M., WEBER A. Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Z. Phys. Chem.* 119: 277-301. (1926)
- [2] BECKER R., DÖRING, W. Kinetische Behandlung der Keimbildung in Übersättigten Dämpfen. *Ann. Phys.* 24: 719-752. (1935)
- [3] LOTHE J., POUND G.M. Reconsiderations on nucleation theory. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 36, No. 8: 2080-2085. (1962)
- [4] REISS H. Treatment of droplike clusters by means of the classical phase integral in nucleation theory. *Journal of Statistical Physics*, Vol. 2, No. 1 : 83-104 (1970)
- [5] CHABANON F. Contribution à l'étude physico-chimique du changement de phase de sels hydratés en vue de l'application au stockage de chaleur. *Thèse de Doctorat, Université de Nice.* (1979)
- [6] DUMAS J.P. Étude de la rupture de métastabilité et du polymorphisme des corps organiques. *Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour.* (1976)
- [7] ABHAT A. Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials. *Solar Energy*, Vol. 30, No. 4: 313-332. (1983)
- [8] LANE G.A. Phase change materials for energy storage nucleation to prevent supercooling. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 27: 135-160. (1992)
- [9] ONA E.P., ZHANG X., KYAW K., WATANABE F., MATSUDA H., KAKIUCHI H., YABE M., CHIHARA S. Relaxation of supercooling of erythritol for latent heat storage. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 34, No. 3: 376-382. (2001)

- [10] ONA E.P., ZHANG X., OZAWA S., MATSUDA H., KAKIUCHI H., YABE M., YAMAZAKI M., SATO M. Influence of ultrasonic irradiation on the solidification behavior of erythritol as a PCM. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 35, No. 3: 290-298. (2002)
- [11] TAMMANN G. States of aggregation. *New-York, D. Van Nostrand and Co.* (1925)
- [12] AGYENIM F., EAMES P., SMYTH M. A comparison of heat transfert enhancement in a medium temperature thermal energy storage heat exchanger using fins. *Solar Energy*, Vol. 83, No 9: 1509-1520 (2009).
- [13] AGYENIM F., EAMES P., SMYTH M. Experimental study on the melting and solidification behavior of a medium temperature phase change storage material (Erythritol) system augmented with fins to power a LiBr/H₂O absorption cooling system. *Renewable Energy* 36: 108-117. (2011)
- [14] LANE G.A. Solar heat storage: latent heat materials Volume I: background and scientific principles. *Florida, CRC Press, Inc.* (1983)
- [15] LESOULT G. Traité des matériaux: Volume 5. Thermodynamique des matériaux : De l'élaboration des matériaux à la genèse des microstructures. *Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.* (2010)
- [16] DEZELLUS O. Élaboration, microstructure et propriétés des interfaces dans les multimatériaux métalliques et céramiques. *Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches, Université Claude Bernard Lyon 1.* (2010)
- [17] SHIMADA A. Crystal and molecular structure of meso-erythritol. *Acta Cryst.* 11: 748. (1958)
- [18] KIM H.S., JEFFREY G.A. The crystal structure of xylitol. *Acta Cryst.* B25: 2607. (1969)
- [19] SCHOUTEN A., KANTERS J.A., KROON J., COMINI S., LOOTEN P., MATHLOUTHI M. Conformational polymorphism of D-sorbitol (D-glucitol): the crystal and molecular structures of D-glucitol 2/3-hydrate and epsilon D-glucitol. *Carbohydrate Research* 312: 131-137. (1998)
- [20] KAKIUCHI H., YAMAZAKI M., YABE M., CHIHARA S., TERUNUMA Y., SAKATA Y., USAMI T. A study of erythritol as phase change material. *IEA Annex 10 – PCMs and Chemical Reactions for Thermal Energy Storage 2nd Workshop, November 11-13, Sofia, Bulgaria.* (1998)
- [21] KAIZAWA A., KAMANO H., KAWAI A., JOZUKA T., SENDA T., MARUOKA N., AKIYAMA T. Thermal and flow behaviors in heat transportation container using phase change material. *Energy Conversion and Management* 49: 698-706. (2008)
- [22] LOPES JESUS A.J., NUNES S.C.C., RAMOS SILVA M., MATOS BEJA A., REDINHA J.S. Erythritol: crystal growth from the melt. *International Journal of Pharmaceutics* 388: 129-135. (2010)
- [23] SHUKLA A., BUDDHI D., SAWHNEY R.L. Thermal cycling test of few selected inorganic and organic phase change materials. *Renewable Energy* 33: 2606-2614. (2008)

- [24] MATSUDA H., ONA E., KOJIMA Y., OZAWA S., YABE M., KAKIUCHI H., CHIHARA S., SATO M. Enhancement of phase change of a high temperature PCM with the aid of ultrasonic energy. *Advanced thermal energy storage through phase change materials and chemical reactions - Feasibility studies and demonstration projects. IEA, ECES IA Annex 17, 3rd Workshop, Tokyo, Japan.* (2002)
- [25] Oh Y.K., Park S.H., Cho Y.I. A study of the effect of ultrasonic vibrations on phase-change heat transfer. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 45: 4631–4641. (2002)
- [26] LEGAY M., GONDREXON N., LE PERSON S., BOLDO P., BONTEMPS A. Enhancement of heat transfer by ultrasound: review and recent advances. *International Journal of Chemical Engineering, Article ID 670108, 17 p.* (2011)
- [27] AHN S., GUO F., KARIUKI B.M., HARRIS K.D.M. Abundant polymorphism in a system with multiple hydrogen-bonding opportunities : Oxalyl Dihydrazide. *Journal of the American Chemical Society* 128: 8441-8452. (2006)

CHAPITRE VI

EUTECTIQUES DE NITRATES

Sommaire

VI.1.	Mélanges eutectiques	162
VI.1.1.	Nitrates étudiés	162
VI.1.2.	Diagramme de phase et eutexie	164
VI.1.3.	Données bibliographiques	165
VI.2.	Recherche des compositions eutectiques	168
VI.2.1.	Binaire LiNO_3 - KNO_3	170
VI.2.2.	Ternaire LiNO_3 - NaNO_3 - KNO_3	174
VI.3.	Essais dans le calorimètre XL	177
VI.3.1.	Binaire LiNO_3 - KNO_3	177
VI.3.2.	Ternaire LiNO_3 - NaNO_3 - KNO_3	179
VI.4.	Densités liquides	181
VI.5.	Récapitulatifs de l'étude des eutectiques de nitrates	182
	Bibliographie du Chapitre VI	183

VI.1. Mélanges eutectiques

VI.1.1. Nitrates étudiés

Dans l'étape de première sélection des MCP pour l'application héliothermodynamique, deux mélanges eutectiques de nitrates alcalins ont été retenus, principalement sur les critères température de fusion et capacité volumique : le binaire $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ et le ternaire $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$. Les nitrates sont des sels solides à température ambiante, à relativement bas points de fusion, qui résultent de l'association de l'anion nitrate NO_3^- et d'un cation métallique (alcalin, alcalinoterreux ou métal de transition). Les nitrates alcalins sont des produits chimiques industriels importants – pour certains, bon marché – qui trouvent des applications dans de nombreux domaines. Un fort tonnage est utilisé comme engrais inorganique et dans certains explosifs. Ils sont également utilisés comme agents de conservation dans l'industrie alimentaire ou comme substances chimiques brutes dans divers procédés industriels.

◇ Nuisances et réglementation :

Les nitrates sont très solubles dans l'eau, et leur utilisation excessive comme engrais dans certains sols constitue depuis quelques dizaines d'années une des causes majeures de pollution des réserves d'eaux souterraines. Cette pollution provient de la différence entre les apports et ce qui est réellement absorbé par les plantes. Les nitrates ne sont pas toxiques en eux-mêmes, mais peuvent être transformés par certaines bactéries en nitrites (NO_2^-) ou composés nitrosés qui provoquent des troubles caractéristiques dans la matière vivante. L'Organisation Mondiale de la Santé a fixé à 3,65 mg/kg de poids corporel, la dose de nitrates journalière admissible par l'organisme humain, et le seuil de 50 mg/L au-delà duquel une eau chargée en nitrates devient impropre à la consommation. En Europe, le KNO_3 est nommément désigné par la directive 2003/105/CE comme substance dangereuse. Pour leur stockage, les engrais à base de KNO_3 doivent faire l'objet d'une notification auprès des autorités compétentes dès lors que des seuils de 1 250 tonnes (forme cristalline) ou 5 000 tonnes (forme de granulés) sont atteints.

Les nitrates sont de puissants oxydants. Ils sont riches en oxygène et jouent le rôle d'agents comburants ou oxydants, qui peuvent réagir avec les matières combustibles et les réducteurs. Ils favorisent donc la combustion, même en absence d'oxygène, et peuvent présenter un risque d'incendie ou d'explosion. C'est cette propriété qui est utilisée dans la fabrication de la poudre noire, mélange de KNO_3 ou salpêtre, avec le soufre et le charbon de bois. Pour le grand public, comme pour les réglementations européenne et française, ils sont considérés comme des substances dangereuses. L'exemple de l'accident à l'usine AZF (AZote Fertilisants) de Toulouse est encore dans les mémoires : Le 21 septembre 2001, l'explosion d'un stock de nitrate d'ammonium entraîne la mort de 31 personnes, fait 2 500 blessés et cause de lourds dégâts matériels. Avec la directive SEVESO II et son amendement de 2003¹, le KNO_3 qualité "engrais" est désigné comme substance dangereuse avec des seuils identiques à ceux du NH_4NO_3 . Il n'existe cependant pas de directive précise pour les autres types de nitrates, ou même pour le nitrate de potassium de qualité technique ou à usage non-

¹ Directives 96/82/CE du 9 décembre 1996 et 2003/105/CE du 16 décembre 2003

agricole. Pour autant, très peu d'accidents industriels liés au stockage ou à l'utilisation du KNO_3 sont recensés dans la littérature. Il s'agit principalement d'accidents liés à la fabrication de produits explosifs ou de mélanges de types propergol pour la propulsion aéronautique ; le produit seul ne présentant pas de risques d'explosion [1].

Les nitrates fondus sont de bons conducteurs thermiques. Ils sont très utilisés comme fluides caloporteurs notamment dans les traitements thermiques des métaux, céramiques ou polymères, ainsi que dans certaines centrales héliothermodynamiques à hautes températures. Un des mélanges les plus couramment utilisés industriellement, dans l'intervalle de température 150°C - 550°C , est un mélange ternaire de KNO_3 , NaNO_3 et NaNO_2 (cf. MCP n°1 § II.3.2). Malgré le danger potentiel que présente l'utilisation de ces sels fondus, aucun accident majeur les concernant n'a été répertorié dans la littérature. Seuls ROTUREAU et KORDEK rapportent une explosion survenue en 1987 à Foulain, dans une installation de traitement métallurgique, que l'INERIS¹ avait attribué à une réaction entre les nitrates et le fioul utilisé pour son chauffage [1]. Le vide juridique rencontré dans la réglementation de l'utilisation des nitrates solides est encore plus réel pour les nitrates à l'état de sels fondus.

La réglementation concernant les nitrates à usage industriel, solides ou liquides, n'existe donc pas implicitement. Il faut se référer à la catégorie des substances dangereuses comburantes, qui sont soumises à déclaration à partir de 50 tonnes qui représente un seuil beaucoup plus bas que celui pour la déclaration du NH_4NO_3 à usage industriel (350 tonnes), dont l'accidentologie est pourtant nettement plus fournie. De plus, en France, doit être appliquée la nomenclature ICPE² où les sels de nitrates fondus, en l'absence de législation particulière, entrent dans la rubrique 1200 relative aux produits comburants, dont les seuils de déclaration sont encore beaucoup plus bas que dans la réglementation européenne : à partir de 2 tonnes pour les comburants, contre 100 tonnes pour le NH_4NO_3 .

Ainsi, bien que les sels fondus de nitrates soient potentiellement moins dangereux que le nitrate d'ammonium, les seuils acceptables par la législation sont beaucoup plus contraignants. Pour ne plus relever de la législation des installations classées, qui jouissent d'une opinion défavorable du grand public et des autorités locales, les industriels n'ont généralement d'autre choix que de réduire les capacités de stockage ou de démontrer que le site ne présente pas de risque d'accident majeur lié au caractère comburant des produits utilisés.

En réalité, l'utilisation d'un mélange de nitrates pour le stockage de l'énergie thermique d'une centrale thermodynamique utilisant de l'eau comme fluide caloporteur présente peu de dangers. En accord avec la société SAED et dans l'espoir d'une législation plus logique entre ses diverses recommandations, ces candidats MCP ont été retenus au regard de leurs propriétés de stockage. Les composés utilisés proviennent de la société Chimie Import Développement : nitrates de potassium (pureté > 99%), de sodium (>99%) et de lithium (> 99,3%). Ce distributeur français propose, pour une commande de 4 tonnes minimum de chacun de ces nitrates, une tarification respectivement à 1,4 €/kg, 0,75 €/kg et 13 €/kg (prix 2011).

¹ Institut National de l'Environnement industriel et des RISques

² Installations Classées pour la Protection de l'Environnement

VI.1.2. Diagramme de phase et eutexie

Un diagramme de phase est une représentation graphique des équilibres entre phases en fonction des variables thermodynamiques intensives. Dans le procédé industriel envisagé, la pression environnante du MCP varie trop peu autour de la pression ambiante pour modifier les équilibres déterminés à 1 atm ; seuls les diagrammes en température seront ici considérés.

La transformation solide-liquide exploitée dans un MCP est décrite par les courbes solidus-liquidus des diagrammes. En particulier, les systèmes de nitrates présentent très souvent des équilibres eutectiques dont un exemple est représenté sur la Figure 6-1-a : En mélangeant deux composés solides A et B, possédant les températures de fusion respectives T_{FA} et T_{FB} , il est possible de trouver une composition E pour laquelle les deux constituants fondent simultanément à une même température, inférieure à celles de leurs fusions respectives. À cette composition appelée eutectique – du grec ancien eutēktos, « qui fond bien » – le mélange se comporte du point de vue de la fusion comme un corps simple : La fusion ou solidification s'effectuent à une température constante ; à cette température la variance est nulle. Cette température est la plus basse du diagramme où une composition du mélange est encore liquide.

Pour toute composition différente de E, la fusion commence à cette température eutectique pour se terminer au liquidus correspondant. L'échantillon présente alors un intervalle de fusion. Selon la règle des segments inverses, la proportion d'eutectique, fondant à la température eutectique constante, est maximale au point de composition eutectique. Elle est nulle pour les constituants purs.

La Figure 6-1-b illustre un exemple de diagramme de phase pour lequel l'élément A présente une allotropie à l'état solide. À la température $T_{\alpha\beta}$, les deux phases α et β du composé A sont en équilibre avec le composé B pur.

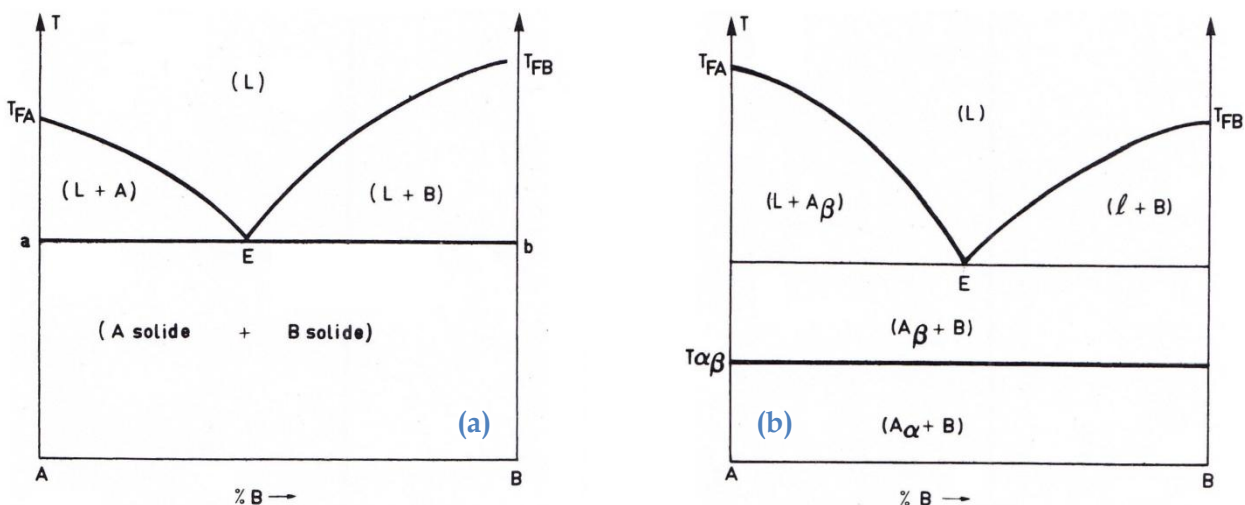


Figure 6-1 : Exemples de diagrammes de phase binaires [10]

VI.1.3. Données bibliographiques

Parmi les nombreux articles répertoriant les MCP dans la gamme choisie de température d'utilisation du MCP, les mélanges eutectiques binaires et ternaires que nous avons retenus pour notre étude sont très peu référencés. BRADSHAW et MEEKER (1990) rapportent que l'eutectique ternaire $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ de composition massique 30 - 18 - 52% possède un point de fusion à 120°C [2]. Ces données sont contredites par WASCHULL *et al.* (2009) qui donnent la fusion à plutôt 127°C pour une composition massique 26,2 - 16,2 - 57,6% [4].

Ces mêmes auteurs proposent deux compositions différentes de l'eutectique binaire $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$: l'une possédant un point de fusion à 133°C pour une composition massique 33-67%, tandis que l'autre de composition 32-68% fondrait à 140°C [4]. C'est la première des compositions qui a été retenue par TAMME *et al.* qui ont de plus reporté l'enthalpie de fusion à 170 J/g [3].

La dispersion des données liant la composition du mélange eutectique binaire à sa température de fusion est mise en évidence dans le Tableau 6-1 et la Figure 6-2. Cette dispersion peut provenir autant de la pureté des nitrates utilisés que de la méthode d'analyse ou de la vitesse utilisée dans l'analyse thermique effectuée.

Année de publication	xLiNO ₃ [%mol]	T _f eutectique [°C]	Année de publication	xLiNO ₃ [%mol]	T _f eutectique [°C]
1898	43,0	129	1964	41,0	132
1950	43,0	125	1966	38,0	128
1952	42,0	120	1967	42,5	124
1960	44,0	125	1987	42,2	125
1962	40,5	135	1993	45,0	137
1963	41,2	134	1998	42,0	134
1963	41,0	124	2002	46,0	137
				53,0	147

Tableau 6-1 : Différentes compositions de l'eutectique $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ et températures de fusion associées [5-8]

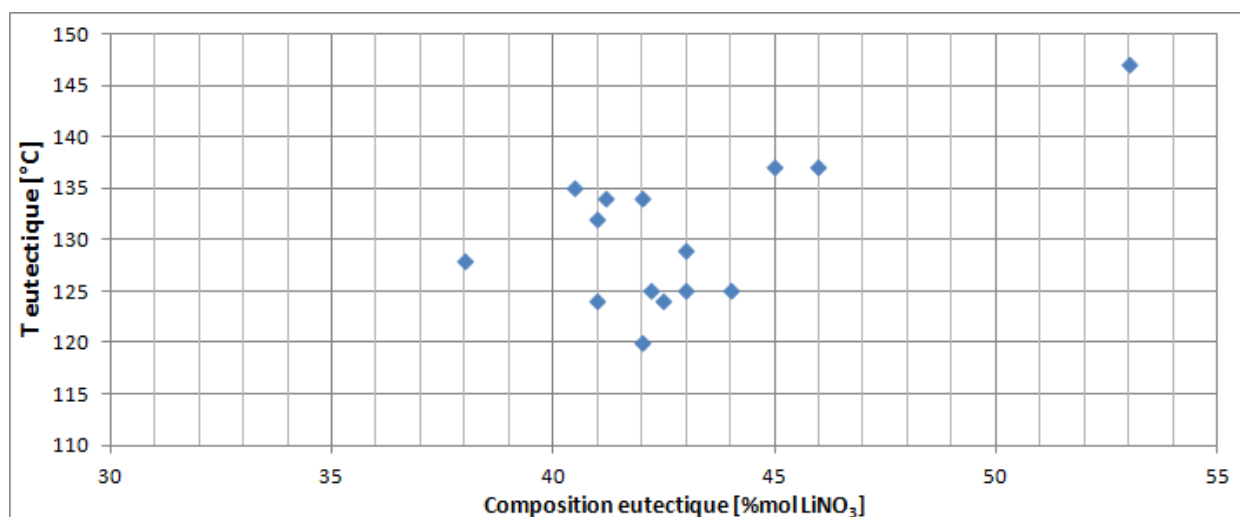


Figure 6-2 : Température et composition eutectiques mesurées dans le système $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ [5-8]

Si les différents auteurs ne sont pas toujours d'accord sur la proportion du mélange ou sur le niveau de température de l'eutexie, ils ne sont pas plus unanimes sur les différents équilibres faisant intervenir les phases solides, comme l'attestent les différents diagrammes rapportés par la Figure 6-3 :

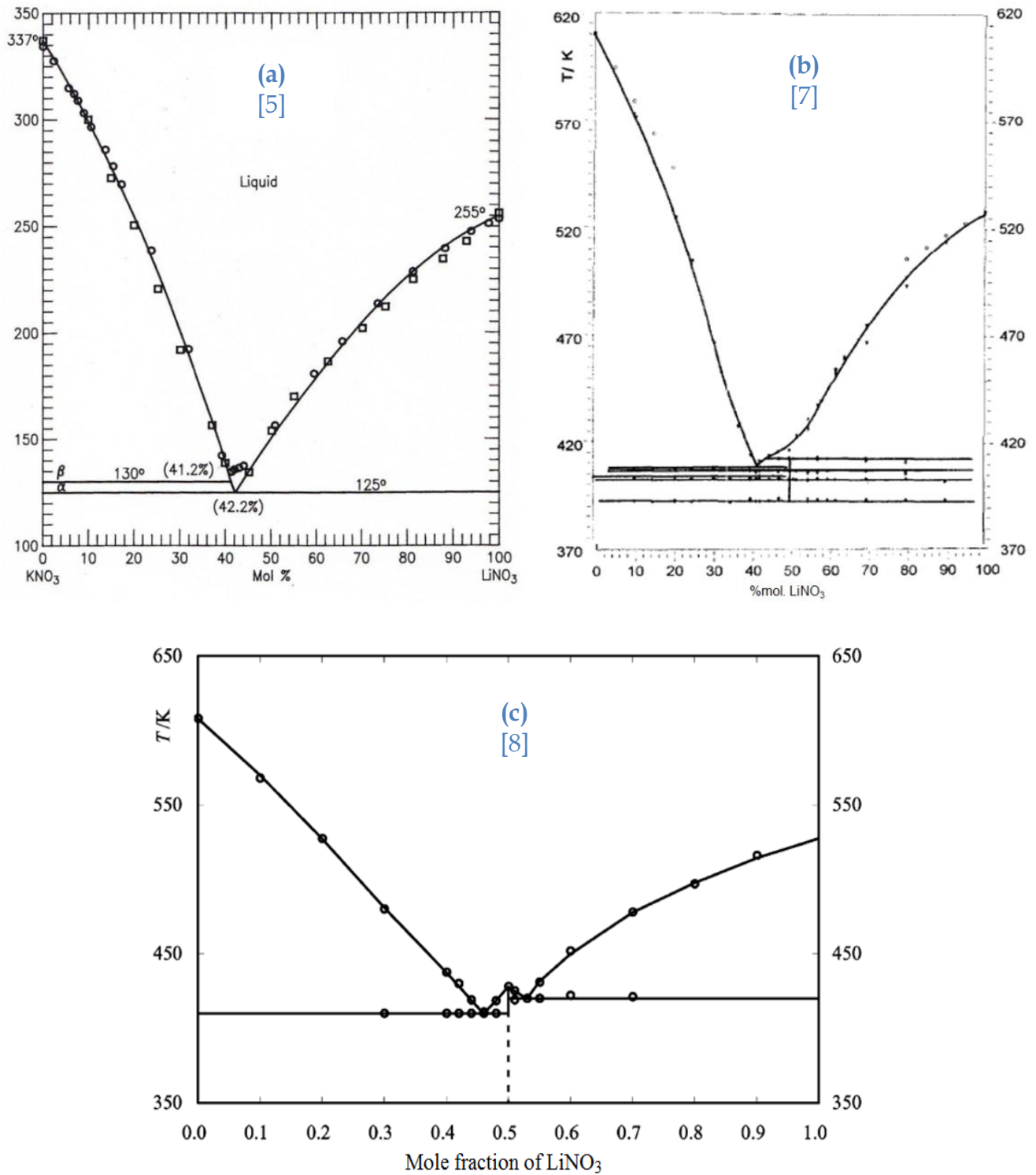


Figure 6-3 : Diagrammes de phase du système binaire LiNO_3 - KNO_3 selon différents auteurs [5-8]

Il existe nettement moins de données sur l'eutectique du mélange ternaire $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$. Toutefois, les proportions avancées par BRADSHAW et MEEKER sont en accord avec les travaux de BERGMAN et NOGOEV qui publiaient en 1964 un diagramme comportant une eutexie à 120°C pour une composition molaire 37,5 - 18 - 44,5% (Figure 6-4) ou massique 30 - 17,8 - 52,2% [9].

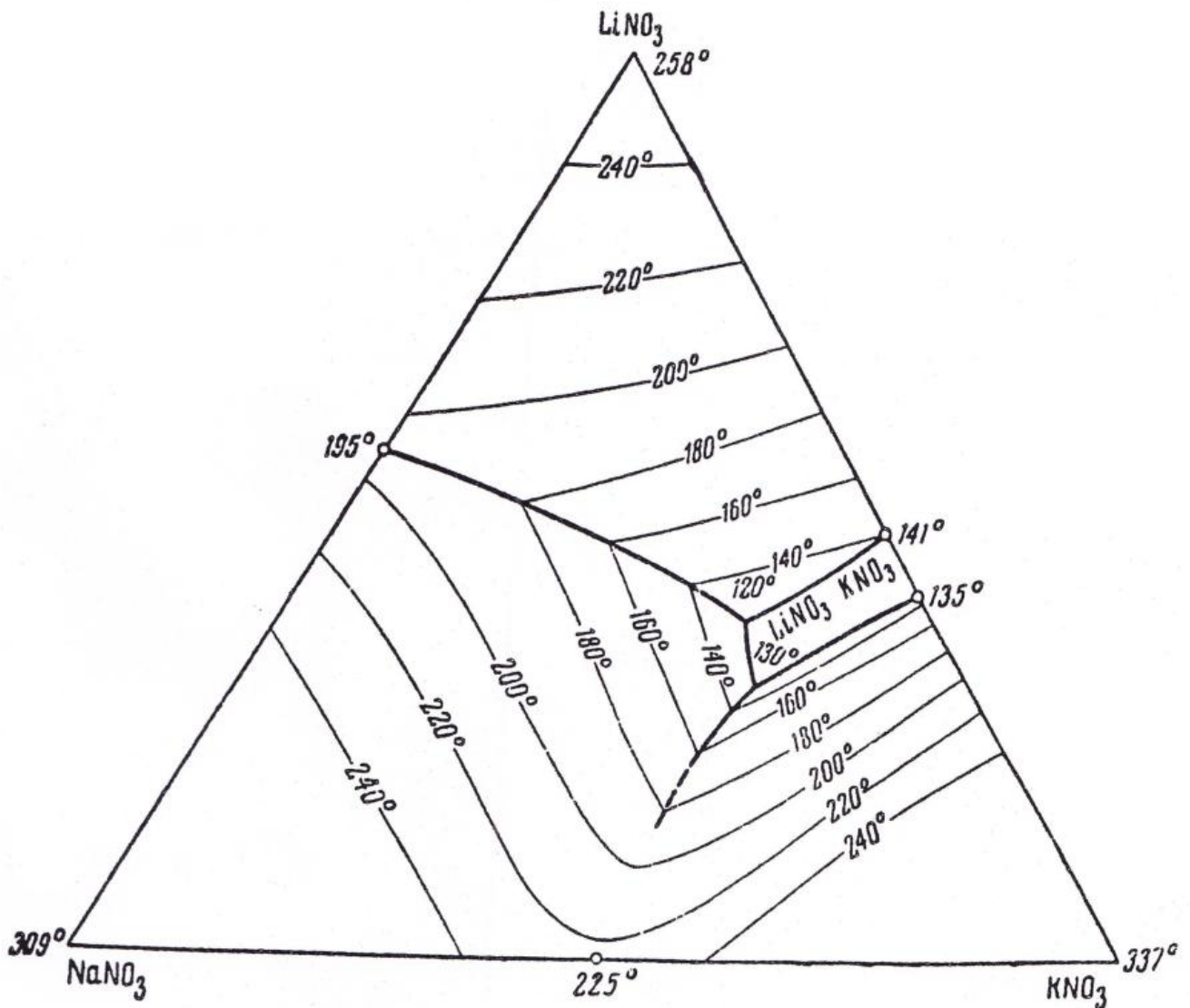


Figure 6-4 : Diagramme de fusion du système ternaire $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ [9]

L'utilisation de nitrates de qualité industrielle, possédant leur lot d'impuretés, nous incite à confirmer ou redéterminer la composition des mélanges eutectiques, que ce soit pour le mélange binaire $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ ou pour le mélange ternaire $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$.

VI.2. Recherche des compositions eutectiques

La composition d'un mélange eutectique peut-être déterminée par la méthode de Tammann (Figure 6-5). Son principe repose sur les faits que la transformation eutectique est un équilibre solide-liquide invariant, que l'énergie associée à cette transformation est maximale pour la composition eutectique et suit la règle des segments inverses pour les autres compositions.

Pour construire un tel triangle, il suffit de reporter sur le diagramme en fonction de la composition du mélange, l'enthalpie développée ou restituée par la réaction eutectique.

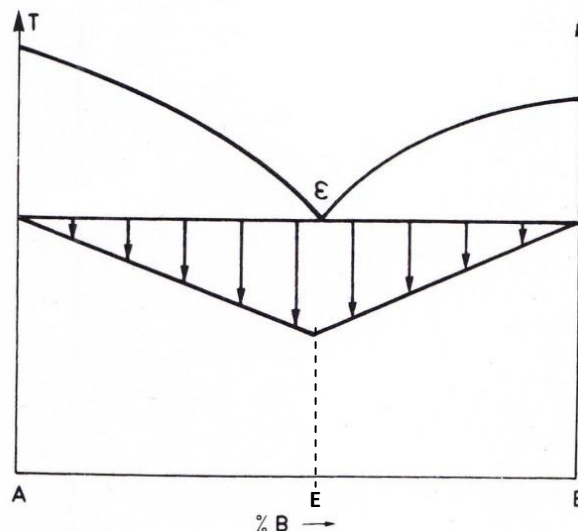


Figure 6-5 : Triangle de Tammann d'un eutectique [10]

À l'origine, Gustav Tammann reportait sur les diagrammes la longueur des paliers repérés au refroidissement sur les thermogrammes d'analyse thermique simple, normalisés à la même masse de matière. Ces mesures étaient préférées à celles réalisées lors de l'échauffement, en raison de la difficulté à réaliser un chauffage régulier. Ces mesures étaient perturbées par les retards plus ou moins importants qui se produisent au cours de la solidification relatifs au phénomène de germination de la phase solide [10]. Actuellement, la précision est améliorée en relevant les enthalpies de transformation, par intégration des flux de chaleur apportés aux échantillons, au cours d'un chauffage à une vitesse constante donnée.

Puisque cette réaction eutectique n'apparaît pas pour les constituants purs, il suffit à priori d'analyser deux compositions (l'une comprise entre 0%B et E%B, l'autre entre E%B et 100%B) pour tracer le triangle de Tammann et en déduire la composition E de l'eutectique à l'intersection de deux droites.

En pratique, du fait de la présence d'impuretés et d'erreurs de mesure (préparation des mélanges, pesée, exactitude de la mesure de flux déterminée par étalonnage des appareils de mesure), plusieurs compositions sont nécessaires pour déterminer la composition de l'eutectique avec une incertitude minimale.

Les nitrates choisis pour notre étude sont de qualité technique, afin d'être plus représentatifs des produits susceptibles d'être utilisés à une échelle industrielle. Leur caractère hygroscopique oblige à prendre quelques précautions, notamment lors de la pesée des échantillons pour préparer les mélanges.

Ainsi, avant chaque pesée, les échantillons de nitrates pulvérulents sont déshydratés par un séjour prolongé (>24 h) dans une étuve à 80°C. La pesée des différents constituants est ensuite réalisée de façon suffisamment rapide pour éviter toute prise d'eau atmosphérique non compatible avec la précision d'une mesure DSC.

Plusieurs mesures de la prise de masse de ces nitrates par hygroscopie ont été réalisées. Le nitrate de lithium est celui qui se réhydrate le plus rapidement. Cette cinétique dépend du taux d'humidité, supposé constant, mais surtout de la surface d'échange entre le nitrate et l'air ambiant : plus celui-ci est compact, moins sa prise de masse (exprimée en pourcentage de la masse initiale) est rapide.

Par exemple, à taux d'humidité constant, nous avons mesuré que la prise de masse d'un échantillon de 2,5 g de LiNO_3 déshydraté disposé dans une coupelle est de 0,28% au bout de 8 minutes dans l'air ambiant ; en revanche lorsqu'on dispose 10 g du LiNO_3 déshydraté dans la même coupelle, la prise de masse n'est plus que de 0,09% après 8 minutes.

Les pesées des constituants du mélange prennent en général moins de 5 minutes et sont réalisées à partir d'échantillons de nitrates déshydratés de plus de 10 g. L'erreur de composition commise à cause de l'hygroscopie est donc négligeable. D'une façon générale, en prenant en compte les imprécisions de dosage et les erreurs de mesure, on estime que l'erreur maximale commise par rapport à la composition massique désirée est de l'ordre de $\pm 0,1\%$ sur chacun des constituants.

Une fois les différentes pesées effectuées, le mélange pulvérulent est fondu en le chauffant au-delà de son point de fusion pour homogénéisation. Lorsque les sels sont entièrement fondus, le mélange est cristallisé à la vitesse de sa propre inertie thermique. L'échantillon solide résultant est alors broyé dans un mortier, puis stocké dans l'étuve à 80°C pour éviter toute réhydratation avant les essais calorimétriques.

Afin de caractériser les trois composés simples de pureté industrielle, des analyses thermiques par DSC ont été réalisées sur des échantillons déshydratés. Elles montrent que la fusion du LiNO_3 se produit à une température d'onset de 258°C.

Pour les deux autres une transition solide apparaît : à 129°C pour KNO_3 qui fond à 333°C, et à 272°C pour NaNO_3 qui fond à 305°C. La Figure 6-6 présente les courbes DSC obtenues lors du chauffage de ces 3 nitrates, à la vitesse de 2°C/min.

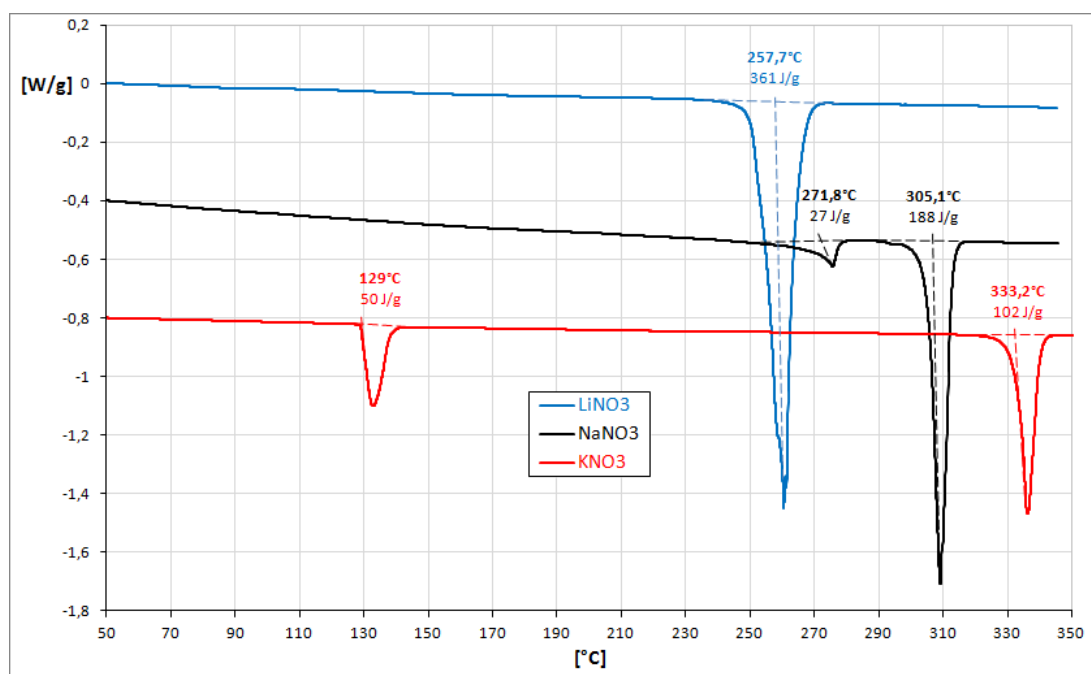


Figure 6-6 : Courbes DSC au chauffage pour 119,7 g de LiNO_3 , 71 mg NaNO_3 et 133,9 mg de KNO_3

VI.2.1. Binaire LiNO_3 - KNO_3

La majorité des auteurs ayant étudié ce mélange rapportent une eutexie comprise entre 40% et 45% molaire de LiNO_3 (cf. Figure 6-2). Une première approche par la méthode de Tammann nous permet de confirmer que pour nos nitrates de qualité technique, la composition eutectique se situe également dans cette région du diagramme de phase. Pour tracer le triangle de Tammann présenté par la Figure 6-7, quatre mélanges de compositions différentes ont été préparés puis analysés par DSC à la vitesse de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. On intègre ensuite uniquement l'aire du pic correspondant à la transformation eutectique, qui se situe autour de 130°C . L'incertitude sur la mesure de l'enthalpie est relativement importante, du fait de la présence de transformations précédant et suivant l'eutexie.

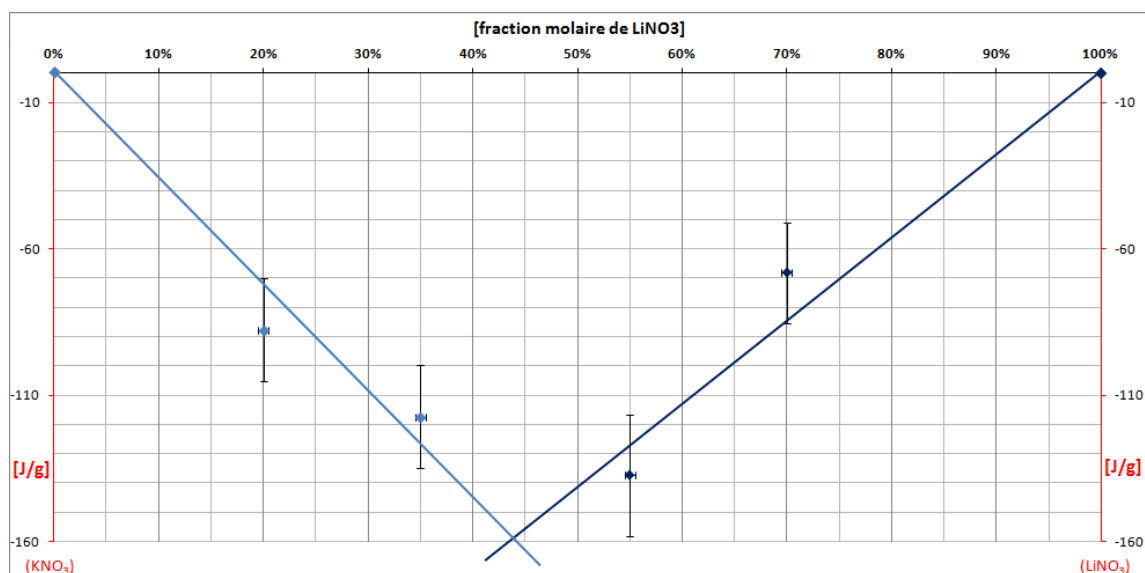


Figure 6-7 : Construction du triangle de Tammann pour le mélange binaire LiNO_3 - KNO_3

Le triangle de Tammann présente une intersection pour une fraction molaire comprise entre 43 et 44% de LiNO_3 . Six échantillons compris entre 40% et 46% mol. de LiNO_3 ont été préparés et analysés à différentes vitesses de chauffage. La Figure 6-8 présente les courbes obtenues pour des chauffages réalisés à $2^\circ\text{C}/\text{min}$. On y distingue clairement 2 effets : le premier autour de 120°C correspond à la transition solide-solide de KNO_3 , et le second qui possède une température *onset* proche de 130°C représente la fusion eutectique du MCP. En analysant en détail le thermogramme, on constate que cette fusion eutectique comporte deux effets qui se superposent. La présence d'impuretés dans les nitrates utilisés est responsable de cette fusion en deux temps.

En ralentissant la vitesse de chauffage, il est possible d'obtenir une analyse thermique plus fine. Pour cette raison, tous les échantillons ont ensuite été analysés à la vitesse de $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figure 6-9).

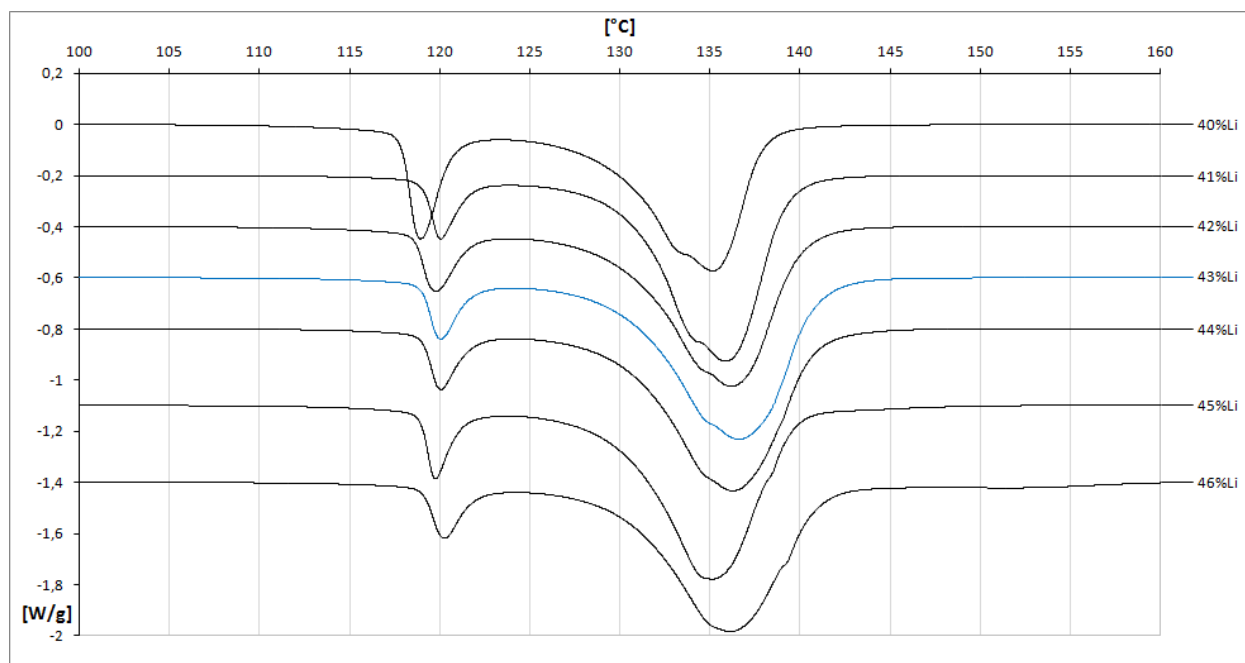


Figure 6-8 : Courbes DSC au chauffage à $2^\circ\text{C}/\text{min}$ pour 6 compositions autour de l'eutectique $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$

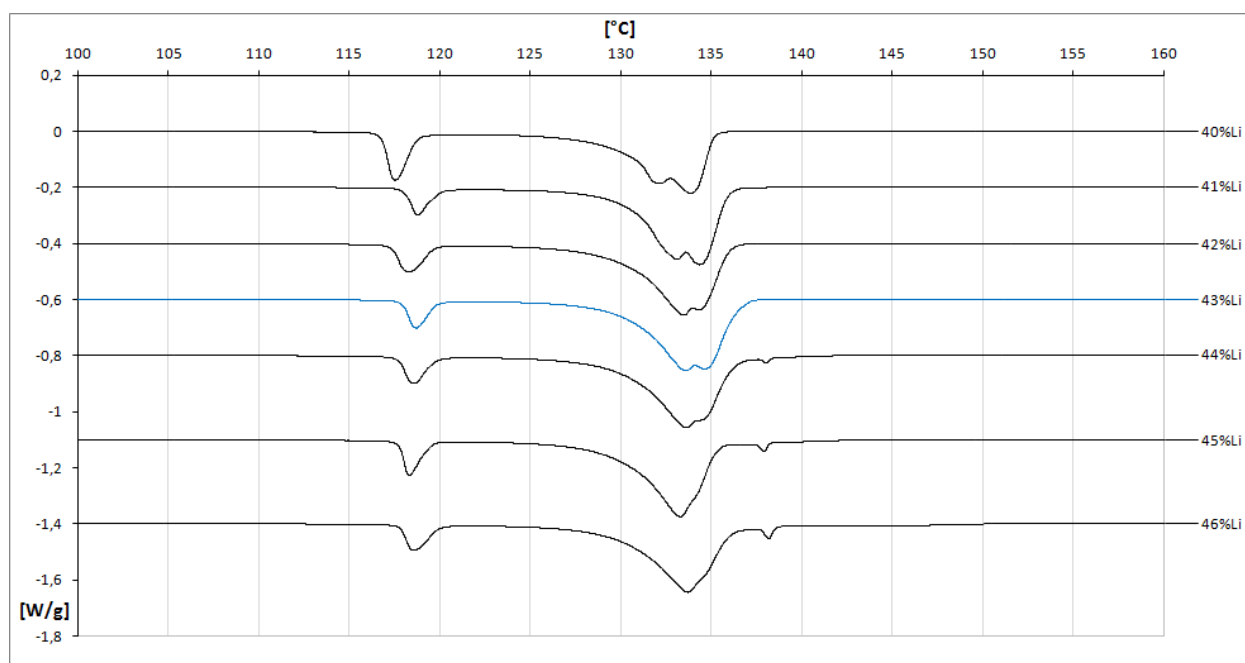


Figure 6-9 : Courbes DSC au chauffage à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ pour 6 compositions autour de l'eutectique $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$

À partir de ces essais, on détermine par intégration du flux thermique quel échantillon absorbe le plus d'énergie. Les résultats sont assez proches, mais avec une chaleur latente totale de plus de 170 J/g, la composition molaire 43%LiNO₃ - 57% KNO₃ est retenue comme étant celle de l'eutectique binaire. Ce résultat est en accord avec celui annoncé par TAMME *et al.* [3].

La présence d'une fusion eutectique en deux temps, qui est visible pour les essais menés à très faible vitesse, prouve que nous ne sommes pas en présence d'un eutectique binaire parfait, mais que l'échantillon comporte des impuretés.

Afin de tester le comportement de ce mélange dans le calorimètre XL, 670 g de cette composition binaire sont préparés selon le protocole décrit précédemment. Après solidification du mélange, un échantillon de 99,6 mg est prélevé pour être à nouveau analysé par DSC et subir un test de cyclage thermique rapide.

Le 2^{ème} cycle, réalisé à 2°C/min et présenté par la Figure 6-10 permet de mesurer une chaleur latente totale de 178 J/g. Mais en ne considérant que l'énergie absorbée par la fusion eutectique (aire du 2nd pic), on mesure une enthalpie d'environ 160 J/g.

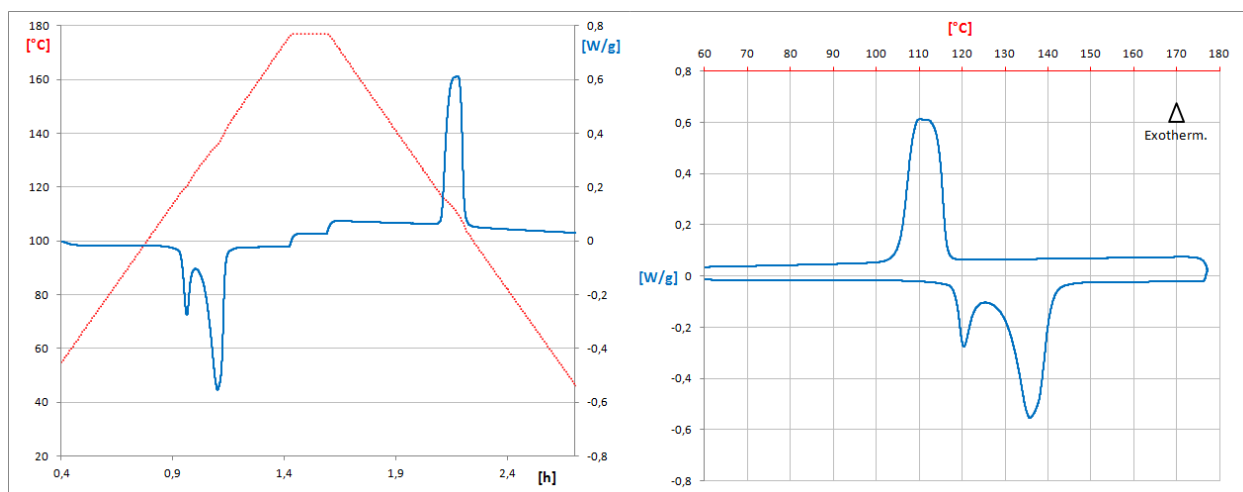


Figure 6-10 : 2^{ème} cycle à 2°C/min pour un échantillon de 99,6 mg d'eutectique LiNO₃ - KNO₃ (43%-57% mol.)

On peut noter que lors de la cristallisation, un seul effet exothermique est observé. La cristallisation du MCP et la transition solide-solide des cristaux de KNO₃ se produisent donc simultanément.

Pour vérifier la bonne tenue thermique de ce MCP, 49 cycles enchaînés à 5°C/min sont réalisés. Les courbes DSC présentées par la Figure 6-11 montrent que pour certains chauffages, un seul pic endothermique est visible ; pour les autres chauffages, on retrouve bien les deux transformations distinctes.

Ceci est dû à la vitesse relativement élevée du cyclage. En effet, pour les vitesses supérieures, comme 10°C/min, le MCP ne présente plus qu'un seul et unique effet endothermique au chauffage, qui contient alors les deux transformations et une énergie de plus de 170 J/g.

Lors du 52^{ème} cycle de l'échantillon, réalisé à une vitesse de 2°C/min, on retrouve bien les deux transformations successives, et une énergie totale de 176 J/g. Ceci démontre la très bonne tenue thermique de ce sel fondu, qui peut être envisagé comme matériau pour le stockage de l'énergie par chaleur latente.

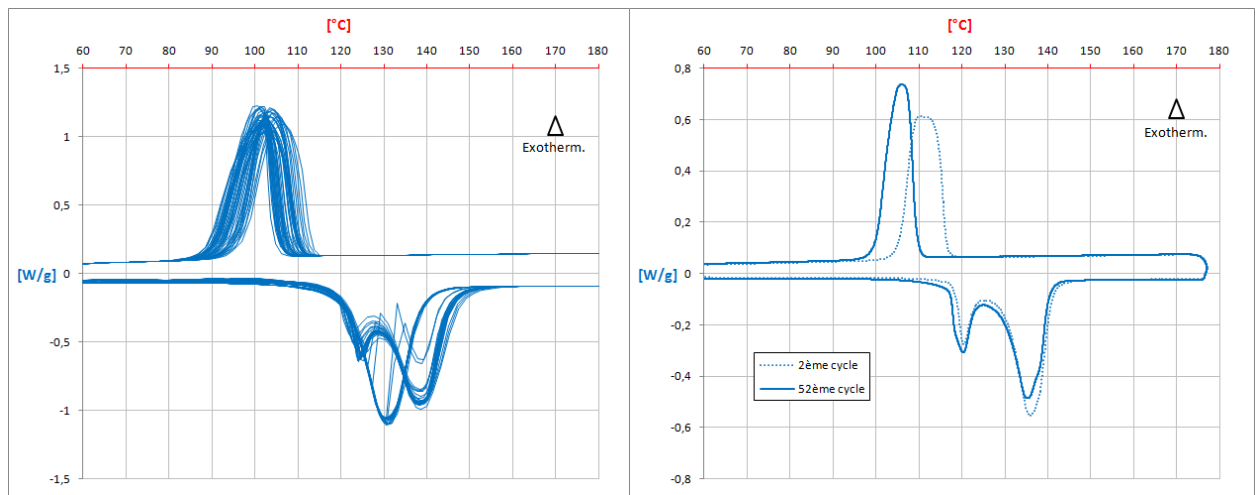


Figure 6-11 : 49 cycles à 5°C/min ; 52^{ème} cycle à 2°C/min pour 99,6 mg d'eutectique LiNO₃ - KNO₃

Puisque nous disposons d'une importante quantité de ce matériau et que les différents diagrammes de la littérature ne sont pas vraiment en accord entre eux, il a été décidé d'explorer le reste du diagramme de phase, à des fins plus « académiques ». Les essais sont effectués à la vitesse de 0,5°C/min pour être les plus détaillés possible (résultats et données en Annexe E).

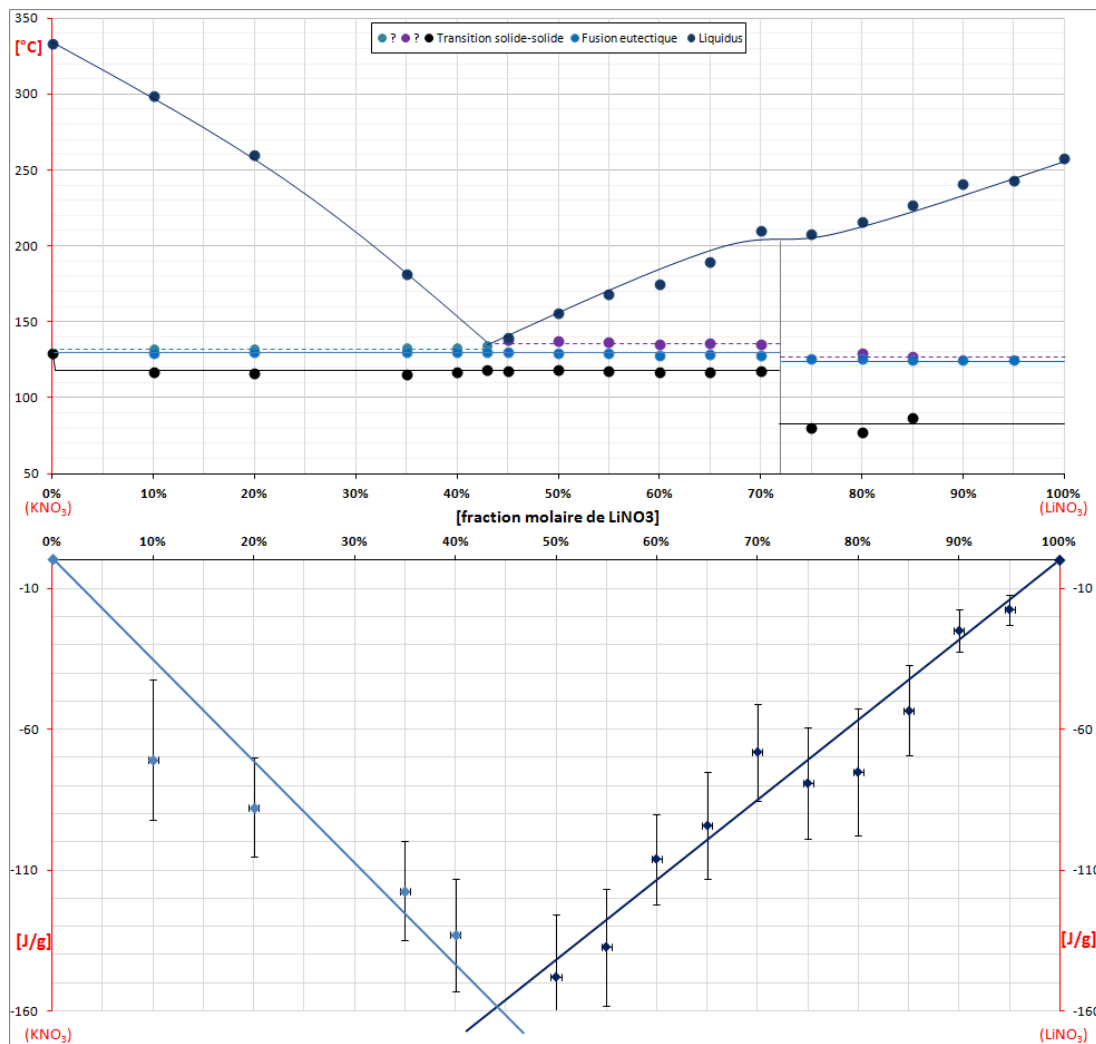


Figure 6-12 : Diagramme de phase et triangle de Tammann pour le binaire LiNO₃ - KNO₃

La composition molaire de l'eutectique binaire retenue pour la suite de l'étude est 43%LiNO₃ et 57% KNO₃, ce qui correspond à une proportion massique 34% LiNO₃ et 66% KNO₃. Ces résultats sont en accord avec ceux de TAMME *et al.* [3]. La température de fusion de ce mélange est de 130°C, mais elle est précédée d'une transformation solide α - solide β qui débute à 119°C et contient environ 10% de l'enthalpie de transformation totale (solide α - liquide : 177 ± 2 J/g).

VI.2.2. Ternaire LiNO₃ - NaNO₃ - KNO₃

Comme dans le cas d'un mélange binaire, il n'existe aucune règle permettant de définir a priori la composition exacte de l'eutectique. C'est expérimentalement qu'elle doit être déterminée. Toutefois, la méthode de Tammann, qui reste applicable aux systèmes de plus de deux constituants, permet d'estimer cette composition en première approche.

Il suffit, pour appliquer cette méthode, de préparer trois mélanges A, B et C de compositions différentes, si possible réparties autour de l'eutectique recherché (voir Figure 6-13). La définition de deux variables de position va permettre de localiser sur le diagramme les trois mélanges sélectionnés.

Il a été choisi d'exprimer la composition des mélanges à partir des pourcentages massiques de NaNO₃ et de KNO₃. Les variables de position sont donc : $x = \%KNO_3$; $y = \%NaNO_3$; et par définition $z = \%LiNO_3 = 1 - x - y$.

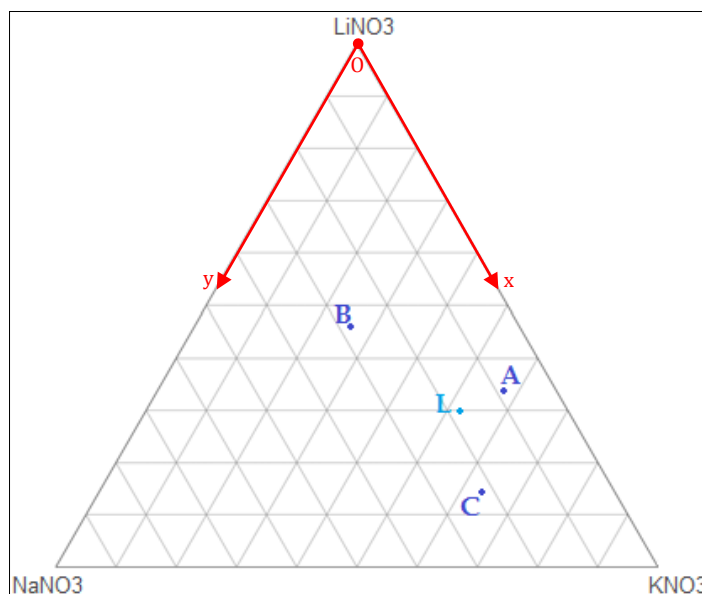


Figure 6-13 : Compositions des mélanges A, B et C, répartis autour de l'eutectique de la littérature L

Les 3 mélanges sont ensuite analysés par DSC à la même vitesse de chauffage de 2°C/min. Les résultats de ces essais sont présentés sur la Figure 6-14.

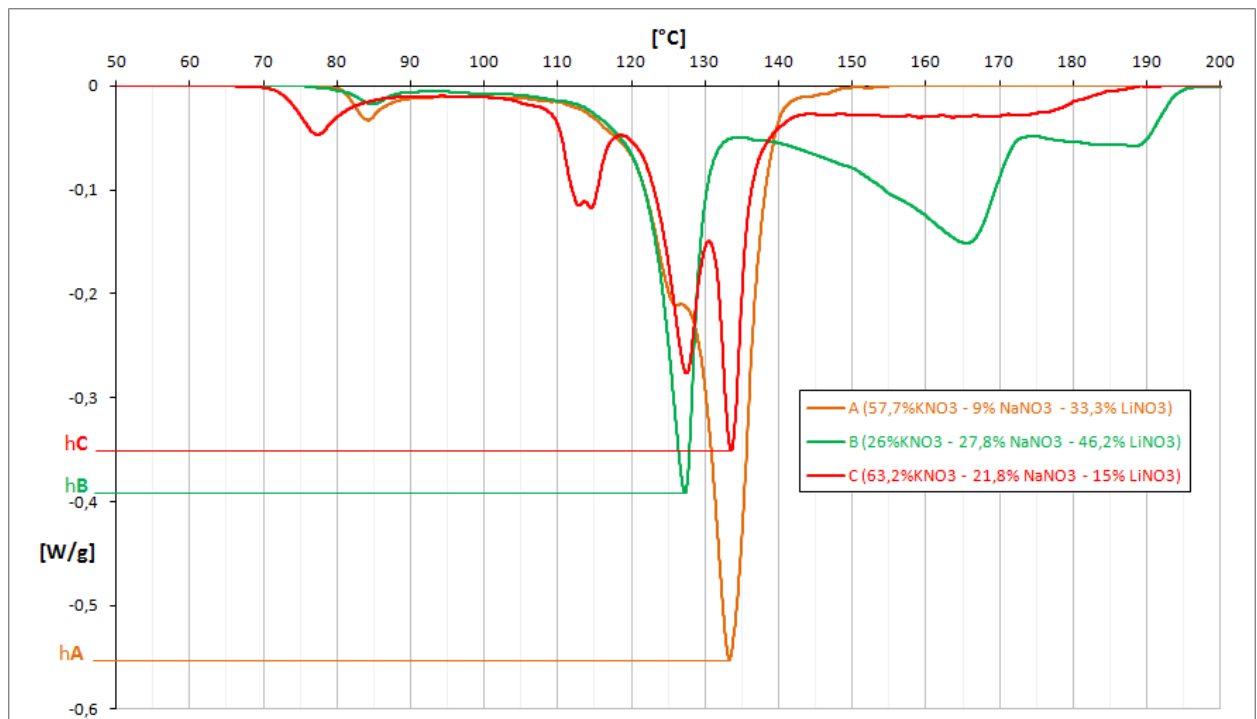


Figure 6-14 : Courbes DSC au chauffage à 2°C/min pour les mélanges ternaires A, B et C

Pour réaliser une construction de Tammann à trois dimensions, ou tétraèdre de Tammann, il convient de mesurer une grandeur proportionnelle à l'énergie absorbée par la transformation eutectique de chacun des trois mélanges. Compte tenu de la présence de multiples effets exothermiques sur les thermogrammes des compositions A, B et C, il est délicat de chercher à intégrer l'aire du pic correspondant à la fusion eutectique seule du mélange. Pour cette raison, on retiendra plutôt comme variable l'amplitude maximale du flux thermique, rapportée à une même masse de MCP (h_A , h_B et h_C sur la Figure 6-14).

À partir de ces mesures, il est possible d'obtenir une approximation de la composition eutectique. Pour cela, il suffit de calculer l'intersection des trois plans OXA, OYB et XYC.

La Figure 6-15 montre une représentation du tétraèdre de Tammann, où les hauteurs h_A , h_B et h_C permettent de définir l'inclinaison des plans OXA, OYB et XYC.

Ces trois plans peuvent être décrits par le système de 3 équations suivant :

$$\begin{cases} a_1 \cdot x + b_1 \cdot y + c_1 \cdot h = d_1 & \leftarrow \text{OXA} \\ a_2 \cdot x + b_2 \cdot y + c_2 \cdot h = d_2 & \leftarrow \text{OYB} \\ a_3 \cdot x + b_3 \cdot y + c_3 \cdot h = d_3 & \leftarrow \text{XYC} \end{cases}$$

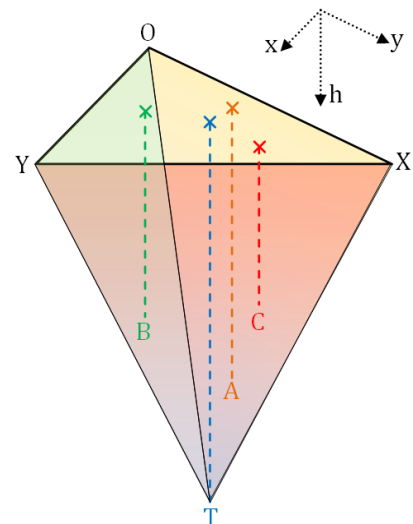


Figure 6-15 : Construction du tétraèdre de Tammann pour un mélange ternaire

Les plans OXA, OYB et XYC sont sécants en un point T de coordonnées $\begin{cases} x_T \\ y_T \\ h_T \end{cases}$.

Pour déterminer ces coordonnées, il convient de résoudre un système de trois équations à trois inconnues, par la méthode du pivot de Gauss ou par combinaisons linéaires. Dans le cas présent, les valeurs numériques des coordonnées des points A, B et C sont les suivantes :

$$A \begin{cases} x_A = 0,577 \\ y_A = 0,090 \\ h_A = -0,5512 \end{cases} \quad B \begin{cases} x_B = 0,260 \\ y_B = 0,278 \\ h_B = -0,3917 \end{cases} \quad C \begin{cases} x_C = 0,632 \\ y_C = 0,218 \\ h_C = -0,3513 \end{cases}$$

La résolution du système d'équations nous donne les coordonnées du point T, composition eutectique de notre mélange ternaire d'après la méthode de Tammann :

$$T \begin{cases} x_T = 0,529 \\ y_T = 0,130 \\ h_T = -0,797 \end{cases}$$

Compte tenu des imprécisions commises lors de l'élaboration des mélanges et de la mesure des hauteurs des pics, le résultat obtenu ne permet de déterminer qu'une zone du diagramme ternaire dans laquelle doit se situer la composition eutectique. Le mélange T de composition 52,9%KNO₃ - 13%NaNO₃ - 34,1%LiNO₃ a été analysé par DSC et comparé aux résultats de l'analyse thermique du mélange L, donné par la littérature (composition 52% - 18% - 30%). Les thermogrammes des deux chauffages à 2°C/min sont présentés sur la Figure 6-16.

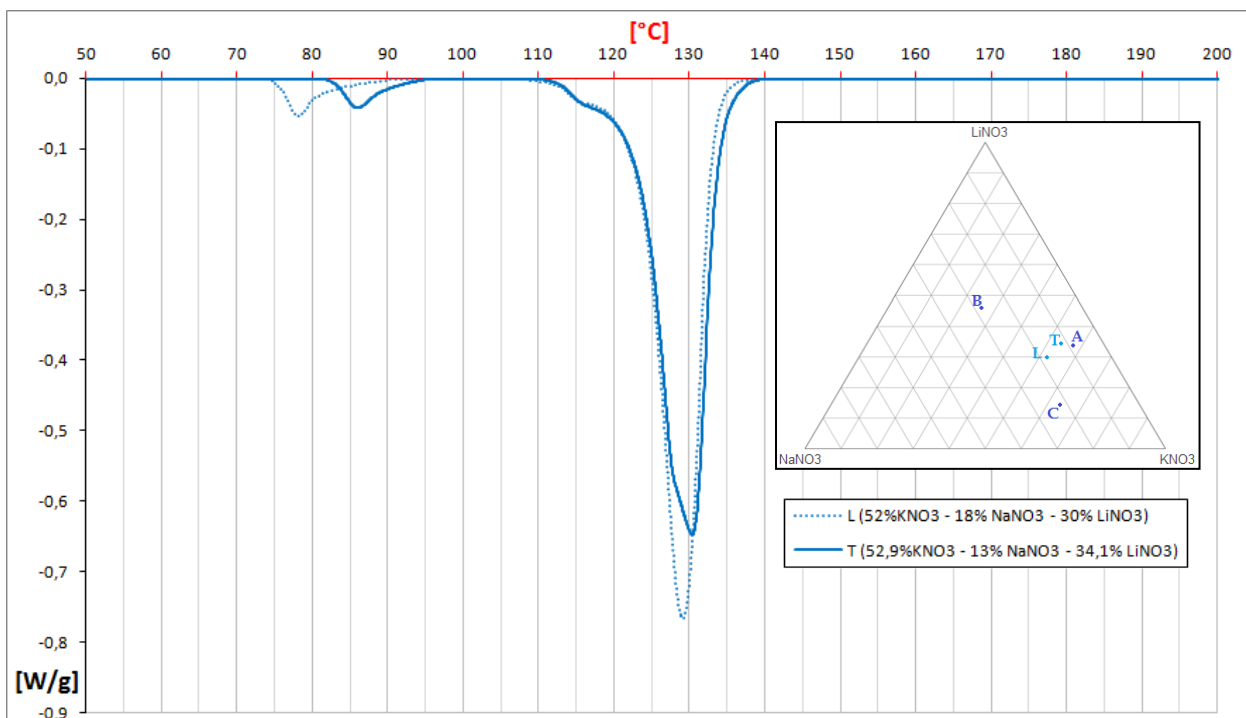


Figure 6-16 : Courbes DSC au chauffage à 2°C/min pour les mélanges ternaires L et T

D'autres compositions autour de L et T ont été analysées, mais aucune d'entre elles n'a montré une chaleur latente de fusion plus importante que la composition L de la littérature. C'est donc cette composition (30% LiNO_3 - 18% NaNO_3 - 52% KNO_3) qui a été retenue comme étant celle de l'eutectique ternaire de nitrates. Le mélange a alors été préparé en grandes quantités pour être analysé dans le calorimètre XL.

Pour 700 g de préparation, ont été mélangés 210 g de LiNO_3 , 126 g de NaNO_3 et 364 g de KNO_3 . Après solidification du mélange de sels fondus, un échantillon de 140,7 mg a été prélevé et conditionné dans un creuset en aluminium pour un rapide cyclage thermique par DSC.

La Figure 6-17 montre la très bonne cyclabilité de cet eutectique ternaire. Le 52^{ème} cycle est quasiment identique au 2^{ème} cycle réalisé à la même vitesse de 2°C/min. La fusion qui absorbe 155 J/g avec une température *onset* de 123°C est précédée par une transformation de faible amplitude qui absorbe 10 J/g à partir de 80°C.

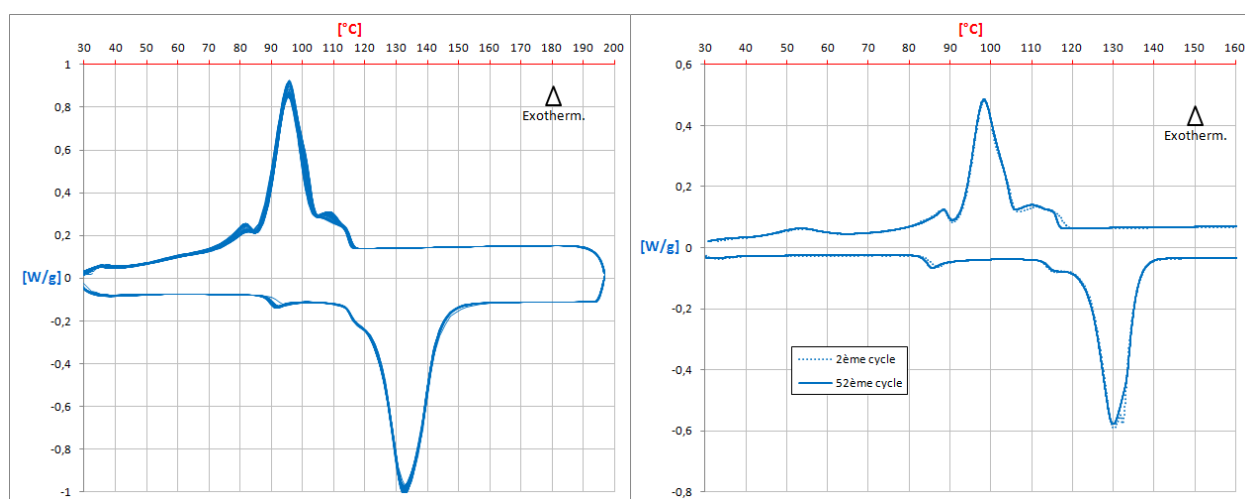


Figure 6-17 : 49 cycles à 5°C/min ; 52^{ème} cycle à 2°C/min pour 140,7 mg d'eutectique LiNO_3 - NaNO_3 - KNO_3 (30%-18%-52% massique)

VI.3. Essais dans le calorimètre XL

Comme il a été vu dans le chapitre IV, la quantité de MCP soumise au changement de phase et la vitesse de refroidissement ont des conséquences directes sur le niveau de température auquel l'énergie thermique est restituée. Pour cette raison, les compositions eutectiques déterminées par analyses DSC ont été testées dans le calorimètre XL.

VI.3.1. Binaire LiNO_3 - KNO_3

La capsule *Échantillon* du calorimètre est remplie avec 669 g du mélange binaire, et des cycles thermiques sont réalisés pour des vitesses de 6°C/h, mais également 30°C/h et 1°C/h. Ces différents essais montrent toute l'importance de la vitesse de chauffage (ou refroidissement) sur la répartition en température de l'énergie absorbée (ou restituée) par le MCP. Les résultats présentés par la Figure 6-18 sont à comparer avec ceux des essais menés à une vitesse 5 fois plus rapide (Figure 6-19) ou 6 fois plus lente (Figure 6-20).

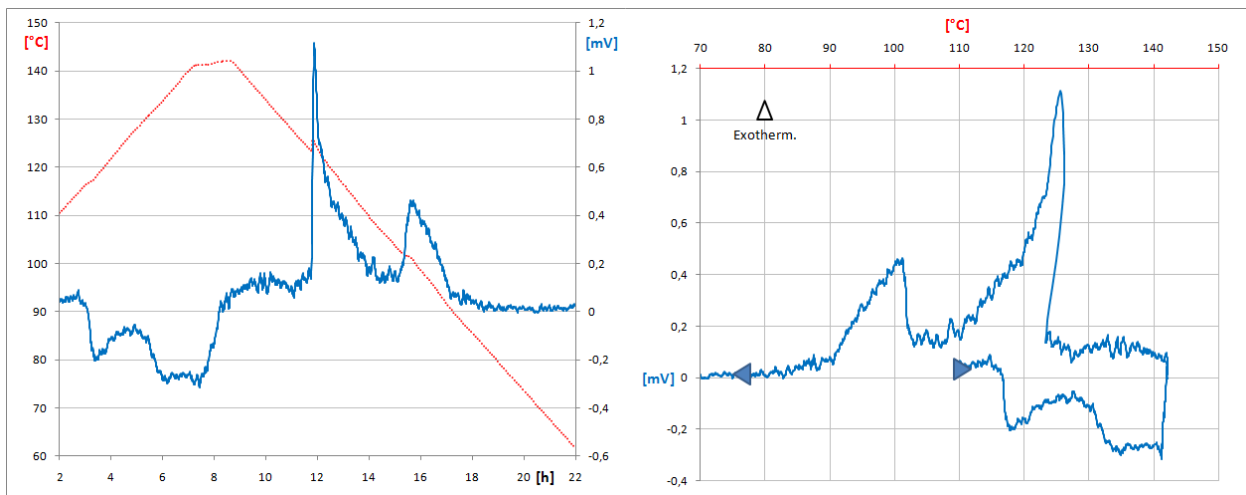


Figure 6-18 : 1^{er} cycle à 6°C/h pour un échantillon de 669 g d'eutectique LiNO₃ - KNO₃ (34%-66% massique)

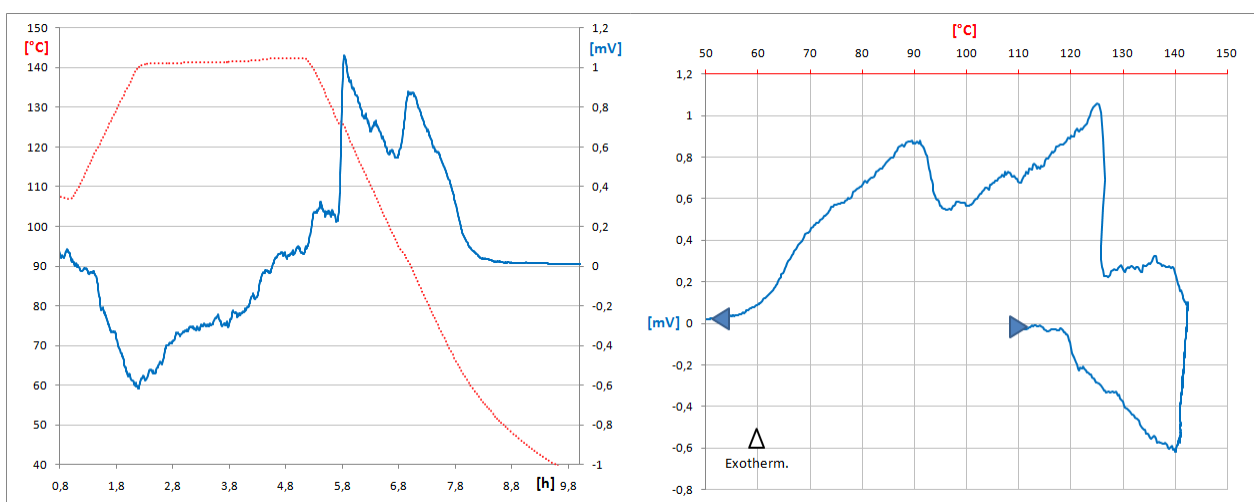


Figure 6-19 : 3^{ème} cycle à 30°C/h pour un échantillon de 669 g d'eutectique LiNO₃ - KNO₃ (34%-66% massique)

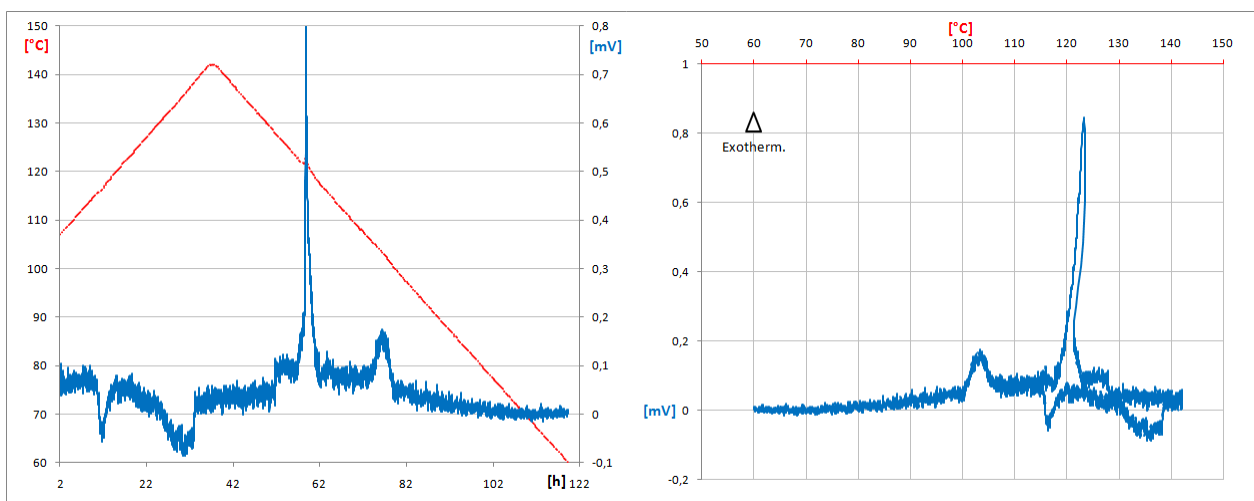


Figure 6-20 : 8^{ème} cycle à 1°C/h pour un échantillon de 669 g d'eutectique LiNO₃ - KNO₃ (34%-66% massique)

Lors des essais rapides à 30°C/h, le palier à 140°C est maintenu un temps plus long pour s'assurer que tout l'échantillon est fondu. Lors de la dizaine de cycles effectués sur ce MCP, on constate que le phénomène de fusion, pour une vitesse donnée, est très reproductible. En revanche, la cristallisation est plus aléatoire dans la restitution de l'énergie, comme l'illustre la Figure 6-21.

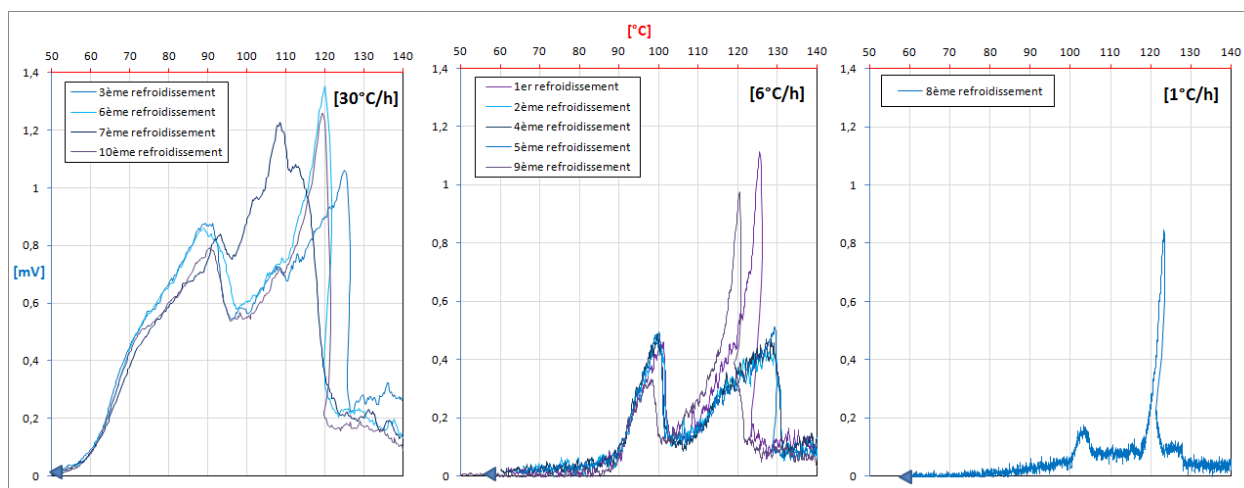


Figure 6-21 : Cristallisations à différentes vitesses de refroidissement pour l'eutectique $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$

VI.3.2. Ternaire $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$

Pour le mélange ternaire, 654 g de composition eutectique sont analysés dans le calorimètre XL à des vitesses de 6°C/h, 30°C/h et 1°C/h. Pour ces quantités de matière et ces vitesses relativement lentes, le MCP se comporte comme un eutectique pur.

Contrairement aux essais menés en DSC sur un échantillon de la même composition (cf. Figure 6-17), le mélange ne présente qu'un seul pic endothermique au chauffage, et un seul pic exothermique au refroidissement. Les transformations peu énergétiques observées en DSC se sont estompées et n'apparaissent plus sur les essais menés dans le calorimètre XL, laissant place à des fusions et cristallisations similaires à celles observées pour un corps pur (Figures 6-22 et 6-23).

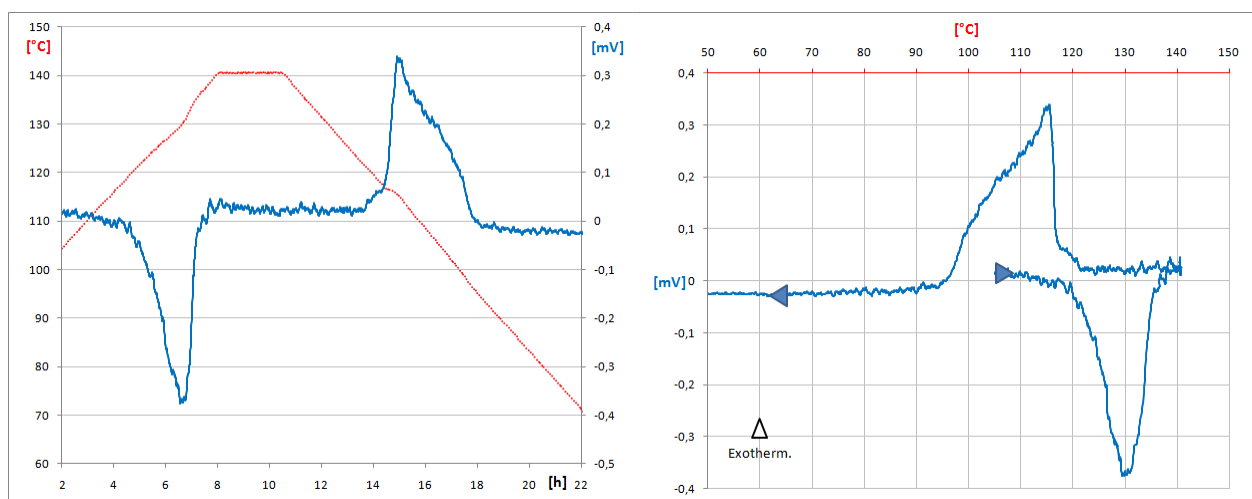


Figure 6-22 : 1^{er} cycle à 6°C/h pour un échantillon de 654 g d'eutectique $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ (30%-18%-52% massique)

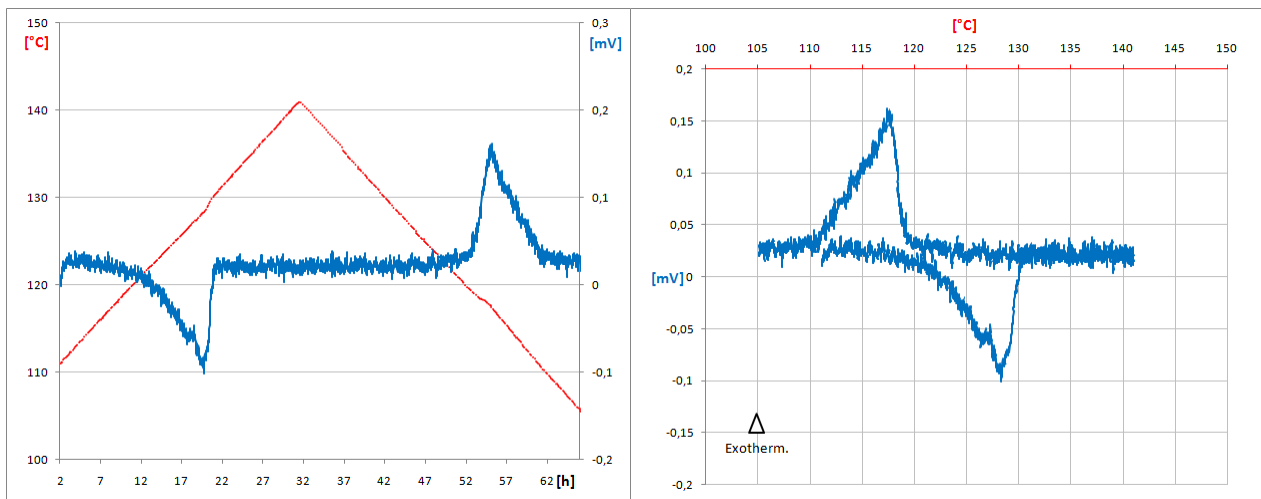


Figure 6-23 : 8^{ème} cycle à 1°C/h pour un échantillon de 654 g d'eutectique LiNO₃ - NaNO₃ - KNO₃ (30%-18%-52% massique)

Cet eutectique ternaire montre une excellente reproductibilité au cours des différents cycles, et ce, même au refroidissement. La cristallisation est amorcée dans tous les cas à 120°C, c'est-à-dire avec une surfusion quasi-nulle. Seule la vitesse de refroidissement influence la cinétique de la réaction et l'intervalle de solidification.

Sur la Figure 6-24, l'aire représentée par le pic exothermique diminue avec la vitesse de refroidissement. Pourtant, l'énergie restituée est identique. En effet, la dimension temporelle n'apparaît pas sur ce type de représentation.

Lorsque la vitesse de refroidissement est diminuée, la puissance thermique fournie au fluide est effectivement plus faible, mais la transformation dure plus longtemps. Finalement, la même quantité d'énergie est restituée.

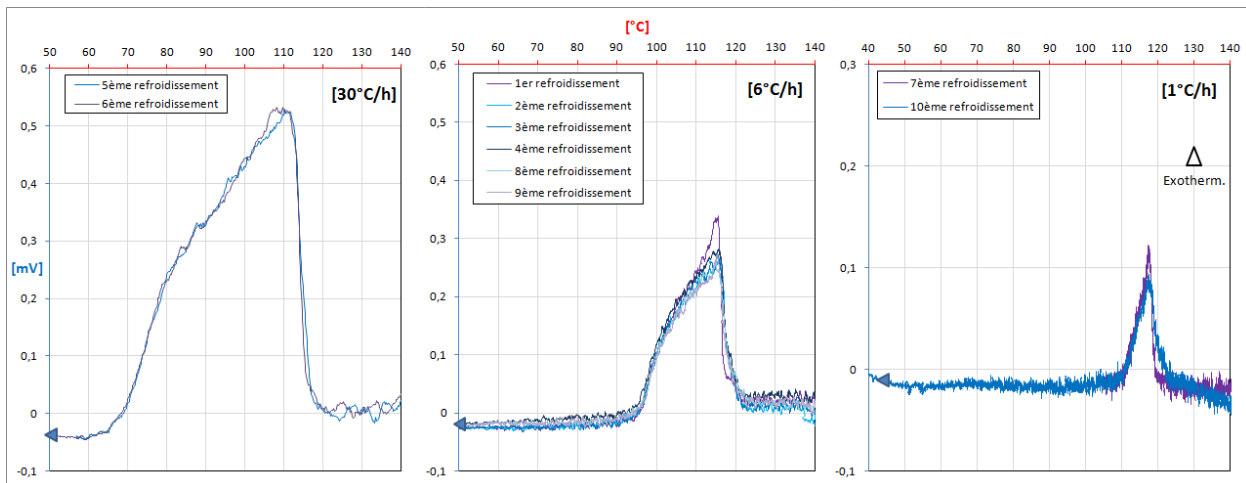


Figure 6-24 : Cristallisations à différentes vitesses de refroidissement pour l'eutectique LiNO₃ - NaNO₃ - KNO

Les nitrates sont des matériaux dont la densité est plus de deux fois supérieure à celle de l'eau, ce qui est un avantage considérable pour stocker un maximum d'énergie dans un volume donné. Toutefois, aucun des articles de la littérature concernant ces eutectiques binaire et ternaire ne mentionne leur densité à l'état liquide. Cette propriété importante pour le dimensionnement d'une unité de stockage industrielle a donc été déterminée.

VI.4. Densités liquides

Le dispositif présenté au § V.2 a été utilisé pour la détermination expérimentale des densités de ces deux mélanges à l'état liquide. La masse volumique de l'eutectique binaire $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ est mesurée au cours de deux refroidissements du MCP (Figure 6-25). La moyenne de ces deux essais permet de fixer la valeur de 2000 kg/m^3 à 140°C (erreur $\pm 0,51\%$).

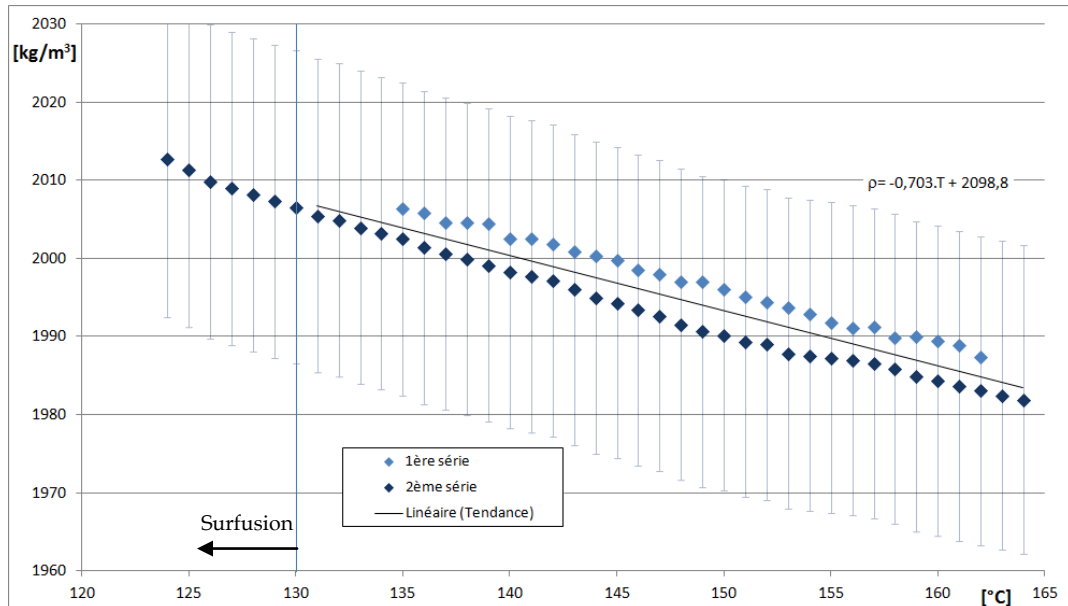


Figure 6-25 : Évolution de la masse volumique de l'eutectique $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ en fonction de la température

Les deux essais réalisés sur l'eutectique ternaire $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ permettent de fixer la valeur de 2010 kg/m^3 pour la masse volumique à l'état liquide à 127°C (Figure 6-26).

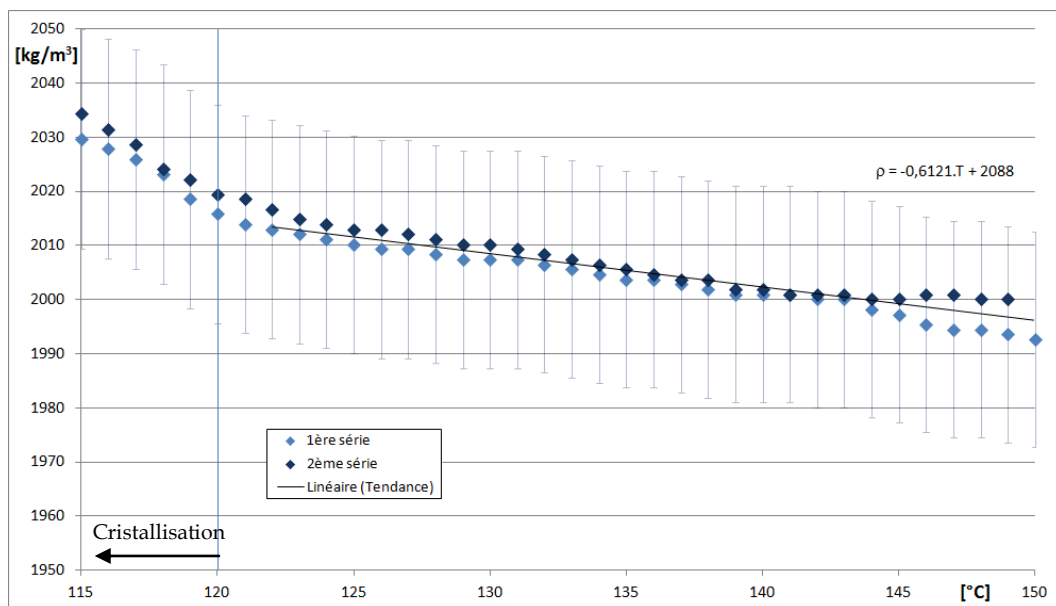


Figure 6-26 : Évolution de la masse volumique de l'eutectique $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ en fonction de la température

Ces mesures permettent de prévoir une contraction volumique maximale de 9% au moment de la cristallisation, pour le mélange binaire comme pour le ternaire.

VI.5. Récapitulatifs de l'étude des eutectiques de nitrates

Les essais calorimétriques réalisés sur ces eutectiques par DSC classique ou par calorimétrie XL, ont permis de montrer la grande stabilité thermique de ces mélanges. Ces résultats viennent confirmer les investigations de BRADSHAW et MEEKER sur la stabilité chimique du mélange ternaire lorsque celui-ci est chauffé à hautes températures. Ils rapportent que la réaction de décomposition initiale des nitrates produit des nitrites et de l'oxygène, mais aussi que les mélanges de LiNO_3 , NaNO_3 et KNO_3 sont très stables et utilisables jusqu'à 550°C sans dégradation [2].

La DSC a permis de mesurer les chaleurs latentes de changements de phase avec précision. Le mélange binaire absorbe dans un premier temps 18 J/g lors d'une transition solide puis 160 J/g pour la fusion eutectique.

Pour le mélange ternaire de proportions massiques $30\% \text{ LiNO}_3 - 18\% \text{ NaNO}_3 - 52\% \text{ KNO}_3$, une chaleur latente de fusion de 155 J/g a été mesurée. Elle est précédée par une transformation qui absorbe un peu moins de 10 J/g . Ces enthalpies massiques de changement de phase peuvent paraître assez faibles en comparaison de celles de certains sels hydratés, mais l'importante densité de ces composés les rend très concurrentiels.

En effet, en prenant en compte la densité de ces sels fondus, on peut estimer qu'un mètre cube du mélange ternaire liquide peut stocker plus de 86 kWh d'énergie thermique sous forme de chaleur latente. Le mélange binaire, de proportions massiques $34\% \text{ LiNO}_3 - 66\% \text{ KNO}_3$, peut stocker jusqu'à 89 kWh/m^3 de sel fondu. Pour stocker la même quantité d'énergie sous forme de chaleur sensible, un mètre cube d'eau devrait subir une variation de température de plus de 70°C .

Enfin, les essais menés dans le calorimètre XL ont permis de mettre en évidence un dernier avantage considérable lors de la restitution de l'énergie : le degré de surfusion de ces MCP est quasi-nul, quelle que soit la vitesse de refroidissement.

Les mélanges eutectiques de nitrates possèdent donc de nombreux avantages par rapport aux MCP organiques ou aux sels hydrates. Il n'est donc pas étonnant de retrouver ce type de matériaux dans de nombreuses centrales solaires à concentration, que ce soit en tant que milieu de stockage ou comme fluide de transfert thermique [12-15].

Les mélanges à base de nitrate de lithium sont moins connus et répandus que ceux d'autres sels fondus à base de nitrates comme les sels HITEC¹ de Coastal Chemical, principalement à cause de l'aspect économique de LiNO_3 . En 2011, l'ordre de prix de tels MCP était de $5\text{€}/\text{kg}$ et le nitrate de lithium représentait à lui seul 80% de ce prix.

Les mélanges binaire et ternaire étudiés dans ce chapitre sont pénalisés principalement sur le plan financier, rendant leur utilisation industrielle de moindre rentabilité. Toutefois, les perspectives d'exploitation à échelle internationale des réserves naturelles du Salar de Uyuni – vaste désert de sel situé sur les hauts plateaux de Bolivie et plus grande réserve mondiale de lithium – permettent d'envisager une réduction importante du prix de LiNO_3 dans les années à venir.

¹ HITEC Solar Salt ® : $60\% \text{ NaNO}_3 - 40\% \text{ KNO}_3$; Point de fusion : 222°C .

HITEC Heat Transfer Salt ® : $40\% \text{ NaNO}_2 - 7\% \text{ NaNO}_3 - 53\% \text{ KNO}_3$; Point de fusion : 142°C .

HITEC XL ® : $48\% \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2 - 7\% \text{ NaNO}_3 - 45\% \text{ KNO}_3$; Point de fusion : 140°C .

Bibliographie du Chapitre VI

- [1] ROTUREAU P., KORDEK M.A. Synthèse concernant le classement du nitrate de potassium. *Rapport d'études INERIS N° DCE-07-85784-02856A*. (2007)
- [2] BRADSHAW R.W., MEEKER D.E. High-temperature stability of ternary nitrate molten salts for solar thermal energy systems. *Solar Energy Materials* 21: 51-60. (1990)
- [3] TAMME R., BAUER T., BUSCHLE J., LAING D., MÜLLER-STEINHAGEN H., STEINMANN W.D. Latent heat storage above 120°C for applications in the industrial process heat sector and solar power generation. *International Journal of Energy Research* 32: 264-271. (2008)
- [4] WASCHULL J., MÜLLER R., RÖMER S. Investigation of phase change materials for elevated temperatures. *Department of Applied New Technologies, Dresden, Germany*. (2009)
- [5] COOK L.P., MCMURDIE H.F., ONDIK H.M., KESSELL K.M., RODTANG M.J., MESSINA C.G. Phase Diagrams for Ceramists Volume VII. *Compiled in the Ceramics Division, National Institute of Standards and Technology*. (1989)
- [6] MAESO M.J., LARGO J. The phase diagrams of $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3$ and $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$: the behavior of liquid mixtures. *Thermochimica Acta* 223: 145-156. (1993)
- [7] GUIZANI M., ZAMALI H., JEMAL M. Diagramme de phases $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$. *C. R. Acad. Sci. Paris, t. 1, Série II c*: 787-789. (1998)
- [8] ZHANG X., KANGCHENG X., GAO Y. The phase diagram of $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$. *Thermochimica Acta* 385: 81-84. (2002)
- [9] BERGMAN A.G., NOGOEV K. The $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-LiNO}_3$, $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-NaNO}_3$ and $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-NaNO}_3$ systems. *Russian Journal of Inorganic Chemistry Vol.9 No.6*: 771-773. (1964)
- [10] GEOLIN R., LEGENDRE B. Introduction à l'étude des diagrammes de phases. *Société d'Édition D'Enseignement Supérieur, Paris*. (1974)
- [11] TAMMANN G. States of aggregation. *New-York, D. Van Nostrand and Co*. (1925)
- [12] HERRMANN U., KELLY B., PRICE H. Two-tank molten salt storage for parabolic trough solar power plants. *Energy* 29: 883-893. (2004)
- [13] MICHELS H., PITZ-PAAL R. Cascaded latent heat storage for parabolic trough solar power plants. *Solar Energy* 81: 829-837. (2007)
- [14] YANG Z., GARIMELLA S.V. Thermal analysis of solar thermal energy storage in a molten-salt thermocline. *Solar Energy* 84: 974-985. (2010)
- [15] SLOCUM A.H. ET AL. Concentrated solar power on demand. *Solar Energy* 85: 1519-1529. (2011)

CHAPITRE VII

MODÉLISATION

Sommaire

Nomenclature	186
VII.1. Introduction.....	187
VII.2. Principe du modèle et hypothèses	189
VII.2.1. <i>Évolution de la température dans le réservoir de stockage</i>	189
VII.2.2. <i>Flux de chaleur échangé par chaque nodule</i>	190
VII.2.3. <i>Résolution numérique</i>	199
VII.3. Différentes configurations	201
VII.3.1. <i>Cuve verticale remplie de nodules sphériques</i>	201
VII.3.2. <i>Cuve horizontale remplie de nodules sphériques</i>	202
VII.3.3. <i>Cuve horizontale remplie de nodules cylindriques</i>	205
VII.3.4. <i>Cuve verticale remplie de nodules cylindriques</i>	205
VII.4. Prototype expérimental d'une cuve de stockage	208
VII.5. Résultats de la modélisation.....	209
VII.5.1. <i>Flux de chaleur échangé par chaque nodule</i>	209
VII.5.2. <i>Charge et décharge d'une cuve de stockage à débit constant</i>	212
VII.6. Améliorations futures du modèle	220
Bibliographie du Chapitre VII	221

Nomenclature

A_m	surface d'échange des pertes thermiques de la maille	m^2
$C_{p_{m(T_m)}}$	chaleur spécifique du fluide caloporteur dans la maille	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
C_{p_L}	chaleur spécifique du MCP liquide	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
C_{p_S}	chaleur spécifique du MCP solide	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
D_b	diamètre intérieur du ballon de stockage contenant les nodules	m
h	coefficient d'échange entre le fluide caloporteur et un nodule	$W.m^{-2}.K^{-1}$
h_m	coefficient d'échange des pertes thermiques de la maille	$W.m^{-2}.K^{-1}$
$J(T_{L(t)})$	probabilité de germination du MCP liquide par unité de temps	h^{-1}
L_b	longueur du ballon de stockage contenant les nodules	m
L_F	chaleur latente massique de fusion du MCP	$J.kg^{-1}$
L_n	longueur intérieure d'un nodule cylindrique	m
m_n	masse du MCP à l'intérieur d'un nodule	kg
N	nombres de nodules dans la maille	-
N_m	nombres de mailles pour discrétiser le réservoir	-
$q_{v(t)}$	débit du fluide caloporteur dans le réservoir de stockage	$m^3.s^{-1}$
$r_{C(t)}$	rayon interne du MCP solide au cours de la cristallisation	m
r_e	rayon extérieur d'un nodule	m
r_i	rayon intérieur d'un nodule	m
$r_{L(t)}$	rayon interne du MCP liquide au cours de la fusion	m
$R_{C(t)}$	résistance thermique du MCP solide déjà formé lors de la cristallisation	$K.W^{-1}$
R_{env}	résistance thermique de l'enveloppe du nodule	$K.W^{-1}$
R_f	résistance thermique d'échanges fluide caloporteur - nodule	$K.W^{-1}$
$R_{L(t)}$	résistance thermique du MCP liquide déjà formé lors de la fusion	$K.W^{-1}$
$T_{ext(t)}$	température de l'air ambiant aux abords de le réservoir	K
T_F	température de fusion du MCP	K
$T_{L(t)}$	température du MCP liquide	K
$T_{m(t)}$	température du fluide caloporteur dans la maille	K
$T_{S(t)}$	température du MCP solide	K
V_m	volume du fluide caloporteur dans la maille	m^3
V_n	volume d'un nodule	m^3
Δx	hauteur d'une maille	m
Δt	pas de temps des calculs	s
α	taux de remplissage du nodule par le MCP	-
$\phi_{C(t)}$	flux de chaleur restitué par le MCP lors de la cristallisation	W
$\phi_{F(t)}$	flux de chaleur absorbé par le MCP lors de la fusion	W
$\phi_{L(t)}$	flux de chaleur absorbé (ou restitué) par le MCP liquide	W
$\phi_{n_{m(t)}}$	flux échangé par un des nodules de la maille	W
$\phi_{S(t)}$	flux de chaleur absorbé (ou restitué) par le MCP solide	W
λ_L	conductivité thermique du MCP liquide	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_e	conductivité thermique de l'enveloppe du nodule	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_S	conductivité thermique du MCP solide	$W.m^{-1}.K^{-1}$
ρ_L	masse volumique du MCP liquide	$kg.m^{-3}$
$\rho_{m(T_m)}$	masse volumique du fluide caloporteur dans la maille	$kg.m^{-3}$
ρ_S	masse volumique du MCP solide	$kg.m^{-3}$

VII.1. Introduction

Dans son application industrielle, le stockage de l'énergie par chaleur latente repose sur les échanges de chaleur entre un fluide caloporteur – de l'eau, dans le cas des centrales solaires à basse température de SAED – et un matériau de stockage, comme ceux présentés dans les précédents chapitres. De très nombreuses géométries d'échangeurs peuvent être envisagées, pour faire circuler le fluide soit :

- à l'intérieur du MCP, au moyen de tubes en serpents ou autres canalisations enrobées de MCP...
- autour du MCP, par le biais notamment d'une cuve contenant des récipients étanches de petites dimensions remplis de MCP (de quelques cm³ à quelques L).

Cette dernière solution est particulièrement utilisée par les industriels pour le stockage du froid, notamment au moyen de nodules sphériques contenant presque exclusivement des phases aqueuses, dont le point de fusion se situe entre -30°C et +30°C.¹ Ce type d'échangeur thermique a été retenu a priori, en raison des avantages que présente cette technologie :

- L'encapsulation de MCP dans des nodules sphériques permet d'obtenir un rapport maximal entre la surface d'échanges thermiques et le volume de MCP qui doit changer d'état.
- L'épaisseur de solide ou de liquide qui se forme lors du changement d'état n'est jamais supérieure au rayon du nodule, ce qui permet de limiter la conduction thermique dans le MCP, qui ne possède que très rarement une bonne conductivité.
- La fabrication en usine de nodules remplis de MCP permet un management de la qualité et facilite l'assemblage sur site de l'unité de stockage.
- Le MCP est entièrement confiné, ce qui présente des avantages d'hygiène et de sécurité, tout en assurant un certain confort de maintenance et d'entretien.
- Les filières industrielles d'encapsulation de MCP et de conception de cuves de grands volumes sont déjà bien développées.

La Figure 7-1 montre un exemple de cuve remplie de nodules de MCP. Le fluide caloporteur qui la traverse est injecté avec un débit modéré par le biais de diffuseurs au sommet ou au fond de la cuve. L'écoulement doit respecter le gradient thermique et la stratification naturelle du fluide contenu dans la cuve. Pour cette raison, le fluide chaud entre par le haut du ballon lors de la charge du stock, alors que le fluide froid est injecté par le bas du ballon au déstockage. Un écoulement « piston » dans le sens du gradient thermique naturel garantit en effet un meilleur fonctionnement du stockage [1-4].

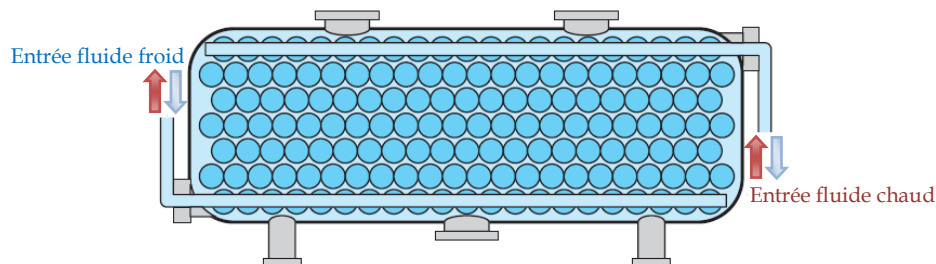


Figure 7-1 : Cuve horizontale remplie de nodules sphériques, avec drainage vertical [3]

¹ Cristopia Energy Systems > <http://www.cristopia.com>

BEDECARRATS et FALCON, lors de leurs thèses sur le stockage du froid par des MCP encapsulés, ont montré que dès lors que ce drainage vertical est respecté, la position horizontale ou verticale de la cuve n'influe pas sur la quantité d'énergie stockée : c'est le volume utile qui compte, et non sa forme [1-4].

L'utilisation de MCP encapsulés dans des nodules présente toutefois quelques particularités qu'il faut garder à l'esprit :

- Le remplissage d'un volume par un empilement aléatoire de sphères présente une compacité proche de 64%. Avec un remplissage « consciencieux », on peut considérer que 60% du volume utile de la cuve seulement est occupé par les nodules. Dans le cas de nodules cylindriques de la longueur de la cuve, un taux de remplissage de près de 80% peut-être attendu. Mais il faut ensuite tenir compte de l'épaisseur de l'enveloppe des nodules, qui diminue encore le volume réel occupé par le MCP.
- Le MCP encapsulé peut présenter un certain degré de surfusion qu'il est impossible de réduire complètement. Cette géométrie n'est donc pas la plus adaptée pour les MCP qui présentent une forte surfusion, et qui auraient besoin d'un « point froid » ou de la conservation d'un bloc solide permanent pour amorcer la nucléation.

Afin de comparer les performances d'une telle cuve de stockage par chaleur latente à ceux d'une simple cuve d'eau pressurisée travaillant en chaleur sensible, un modèle numérique a été développé. Ce modèle, qui traduit mathématiquement les échanges thermiques ayant lieu au cœur de la cuve de stockage, devait impérativement pouvoir s'intégrer à un programme développé par SAED (en langage C++). Le modèle existant pouvant prédire les performances des champs de capteurs SAED couplés à une machine thermodynamique à partir de données météorologiques, il était important pour l'industriel de connaître l'influence d'un stockage par chaleur latente sur les performances attendues du cycle thermodynamique en aval, et donc sur le productible de la centrale solaire.

La modélisation du changement de phase de matériaux encapsulés est fortement inspirée par les travaux de BEDECARRATS et FALCON, qui ont déjà fait l'objet d'une validation expérimentale pour des nodules sphériques. [1, 2] Le modèle qui repose sur le principe de la conservation de l'énergie, se veut volontairement assez simplifié, pour nécessiter des temps de calcul plus courts, et pouvoir servir d'outil de dimensionnement, d'optimisation ou de comparaison des différentes solutions.

Des éléments de code numérique ont été développés pour pouvoir simuler, au choix, le comportement de nodules sphériques ou de nodules cylindriques, contenus dans une cuve horizontale ou une cuve verticale. Des fonctions pour prédire le comportement de fusion incomplète et cristallisation incomplète du MCP dans les nodules ont également été codées, afin de pouvoir simuler une plus grande diversité de consignes de charge et décharge du système.

VII.2. Principe du modèle et hypothèses

VII.2.1. Évolution de la température dans le réservoir de stockage

Pour modéliser le comportement d'une cuve de stockage soumise à des charges et décharges thermiques, il convient d'effectuer une discrétisation des variables d'espace et de temps. Pour ce faire, le volume utile de la cuve de stockage est divisé en N_m mailles qui contiennent chacune un nombre N de nodules remplis de MCP. Quelques hypothèses simplificatrices permettent de réduire considérablement le nombre et la complexité des équations à résoudre numériquement :

- Ainsi, il est considéré que la cuve de stockage est suffisamment bien isolée pour que les effets d'un gradient thermique à 2 ou 3 dimensions puissent être négligés ; les échanges de chaleur lors de la charge ou de la décharge du stock thermique étant principalement gouvernés par le mouvement unidirectionnel vertical du fluide caloporteur circulant dans la cuve. Ainsi, la température du fluide en question ne dépend plus que de sa hauteur dans la cuve.
- Le volume utile du stockage est alors discrétisé selon la seule dimension verticale, divisant ainsi la cuve dans sa hauteur, en N_m mailles de hauteurs ou volumes égaux.
- Les effets de dissipation visqueuse, de convection naturelle ainsi que la conduction thermique entre deux mailles adjacentes, à travers le fluide caloporteur et les parois de la cuve, sont également négligés.
- Enfin, il est considéré que le fluide caloporteur contenu dans une maille est à une température uniforme, et que ses propriétés (conductivité thermique, chaleur spécifique, densité...) sont constantes pendant tout un pas de temps de calcul.

Par conséquent, pour chaque maille, la variation d'énergie interne du fluide caloporteur par unité de temps n'est due qu'aux flux d'énergie échangés avec les mailles adjacentes et avec les nodules qu'elle contient, ainsi qu'aux pertes avec l'environnement extérieur à travers les parois isolées de la cuve. Le premier principe de la thermodynamique s'écrit alors :

$$\rho_m(T_m)V_m C_{p_m}(T_m) \frac{\partial T_m(t)}{\partial t} = \rho_m(T_m)q_{v(t)} C_{p_m}(T_m)(T_{m-1}(t) - T_m(t)) + \sum_{n=1}^N \phi_{n_m(t)} - h_m(t)A_m(T_m(t) - T_{ext}(t)) \quad (7.1)$$

où $\rho_m(T_m)$ et $C_{p_m}(T_m)$ sont la masse volumique et la chaleur spécifique du fluide, calculées à la température T_m , $q_{v(t)}$ est le débit volumique dans la cuve de stockage et $\phi_{n_m(t)}$ le flux thermique échangé par le fluide avec le nodule n de la maille considérée. Ce flux dépend de l'état du nodule, c'est-à-dire si le MCP contenu est entièrement solide, entièrement liquide ou si les deux phases sont présentes.

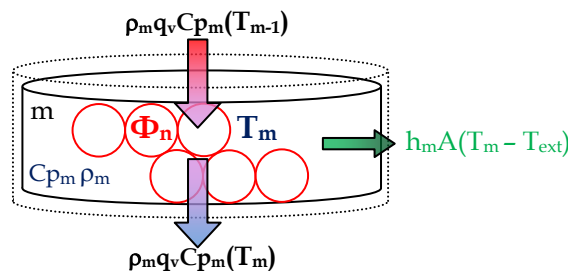


Figure 7-2 : Schéma d'une maille pour une cuve verticale contenant des nodules sphériques, lors de la charge

VII.2.2. Flux de chaleur échangé par chaque nodule

Le flux d'énergie $\phi_{n_m(t)}$ est calculé différemment selon l'état dans lequel se situe le nodule considéré. Il repose toujours sur un bilan des flux, mais pour modéliser les échanges thermiques, nous avons distingué 7 états différents du MCP : solide, liquide, en fusion, germination, cristallisation, et même fusion incomplète ou cristallisation incomplète.

❖ Solide

En considérant que le diamètre du nodule est suffisamment petit devant les puissances thermiques en jeu, l'effet du gradient thermique à l'intérieur de celui-ci devient négligeable. On considère alors une température du solide uniforme, notée T_s . Le flux de chaleur s'exprime donc simplement par le biais de résistances thermiques équivalentes, représentées sur la Figure 7-3 :

$$\phi_{n_m(t)} = \phi_{s(t)} = \frac{T_{s(t)} - T_{m(t)}}{R_f + R_{env}} \quad (7.2)$$

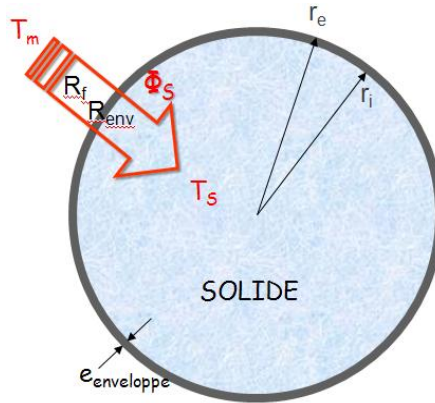


Figure 7-3 : Flux échangé par le MCP solide

Par convention, ce flux est négatif lorsque le nodule absorbe la chaleur, et positif lorsqu'il la restitue. En considérant que la variation d'énergie interne dans le nodule est égale à ce flux entrant ou sortant, on obtient la relation :

$$\phi_{s(t)} = -\frac{T_{s(t)} - T_{m(t)}}{R_f + R_{env}} = m_n C_{ps} \frac{dT_{s(t)}}{dt} \quad (7.3)$$

- Nodule sphérique :

$$R_f = \frac{1}{h \cdot 4\pi r_e^2} \quad (7.4)$$

$$R_{env} = \frac{1}{4\pi\lambda_e} \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_e} \right) \quad (7.5)$$

$$m_n = \rho_L \cdot V_n = \rho_L \cdot \frac{4}{3} \pi r_i^3 \quad (7.6)$$

- Nodule cylindrique :

$$R_f = \frac{1}{h \cdot 2\pi r_e L_n}$$

$$R_{env} = \frac{1}{2\pi\lambda_e L_n} \ln \left(\frac{r_e}{r_i} \right)$$

$$m_n = \rho_L \cdot V_n = \rho_L \cdot \pi r_i^2 L_n$$

Note : Lors des simulations numériques, nous avons utilisé des valeurs de masse volumique, de chaleur spécifique ou de conductivité du MCP indépendantes de sa température. Nous avons juste distingué les propriétés de la phase solide de celles de la phase liquide. Cette première approche est suffisante pour décrire correctement le comportement du MCP à l'intérieur des nodules. Par la suite, si les propriétés du MCP utilisé sont suffisamment bien connues, il est possible d'obtenir plus de précision en utilisant des régressions mathématiques pour exprimer $\rho_s(T_s)$, $C_{ps}(T_s)$, $\lambda_s(T_s)$, ainsi que $\rho_L(T_L)$, $C_{pL}(T_L)$, $\lambda_L(T_L)$.

❖ Liquide

Par analogie avec l'état solide, lorsque le MCP est entièrement liquide dans le nodule, le flux de chaleur le traversant peut être exprimé par la relation :

$$\phi_{n_{m(t)}} = \phi_{L(t)} = -\frac{T_{L(t)} - T_{m(t)}}{R_f + R_{env}} = m_n c_{pL} \frac{dT_{L(t)}}{dt} \quad (7.7)$$

❖ Fusion

Lorsque la température T_s du MCP solide devient supérieure ou égale à sa température de fusion T_F , celui-ci commence à fondre, entraînant l'apparition d'une couche de liquide autour du solide et d'une interface solide-liquide dont la température est constante et égale à T_F .

Pour que la modélisation reste relativement simple, les effets convectifs causés par la chute de la partie solide lors de la fusion sont négligés (Figure 7-4). On considère donc que le changement d'état se fait par couches concentriques, qui croissent en commençant par la paroi (Figure 7-5).

L'hypothèse principale est que la transformation chimique dans le MCP est instantanée, c'est-à-dire que la cinétique de changement d'état de la matière est très rapide par rapport à celle du transfert thermique, et ne le limite pas.

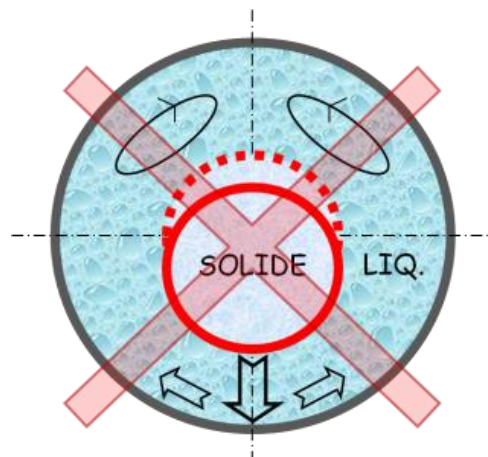


Figure 7-4 : La convection naturelle à l'intérieur du nodule est négligée dans le modèle

Comme le suggère l'équation (7.6), on considère que le nodule a été rempli à 100% par du MCP à l'état liquide. On considère également qu'il n'y a pas de volume mort ou bulle d'air, et que le changement d'état se fait sans variation de volume. Cependant, pour prendre en compte le fait qu'en pratique le nodule peut ne pas être rempli complètement, les chaleurs spécifiques et latente du MCP sont diminuées artificiellement, à l'aide d'un coefficient α , défini par le rapport *volume réel du MCP / volume interne du nodule*. Ce rapport est en général de l'ordre de 95 à 99%.

La détermination du flux échangé entre le fluide et le nodule est faite en considérant un système de transferts thermiques quasi-stationnaire et la conservation des flux. Pendant le changement de phase, les effets de la chaleur sensible sont négligés devant ceux de la chaleur latente. Pour que cette hypothèse soit vérifiée, il faut que le nombre de Stefan, noté S_{te} , soit très inférieur à 1. [1, 2] Le nombre de Stefan s'écrit :

$$S_{te} = \frac{Cp(T_F - T_M)}{L_F} \quad (7.8)$$

avec Cp la chaleur spécifique du MCP liquide formé pendant la fusion, et T_M la température limite du fluide de la maille. En pratique, si S_{te} est supérieur à 0,1 l'effet de la chaleur sensible n'est plus négligeable et conduit à des quantités de chaleur à absorber plus importantes, et donc des temps de fusion plus longs. Il est possible de tenir compte de l'effet de cette chaleur sensible lors du changement d'état [4].

Lors de la fusion, le flux thermique $\phi_{n_{m(t)}}$ échangé par le nodule avec le fluide caloporteur de la maille s'exprime toujours en considérant différentes résistances thermiques. La grande différence est que la température du MCP n'est plus variable, comme dans l'état solide ou liquide, mais égale à la température d'équilibre de l'interface liquide-solide, notée T_F . En revanche, l'épaisseur du liquide crée une résistance thermique R_L qui évolue au cours du temps, avec la diminution du rayon de l'interface, noté dans ce cas r_L (voir Figure 7-5). L'expression du flux thermique devient alors :

$$\phi_{n_{m(t)}} = \phi_{F(t)} = \frac{T_F - T_{m(t)}}{R_f + R_{env} + R_{L(t)}} \quad (7.9)$$

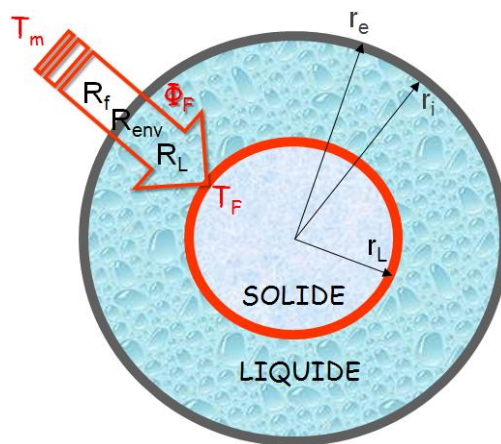


Figure 7-5 : Flux échangé par le MCP pendant la fusion

- Nodule sphérique :

$$R_{L(t)} = \frac{1}{4\pi\lambda_L} \left(\frac{1}{r_{L(t)}} - \frac{1}{r_i} \right) \quad (7.10)$$

- Nodule cylindrique :

$$R_{L(t)} = \frac{1}{2\pi\lambda_L L_n} \ln \left(\frac{r_i}{r_{L(t)}} \right)$$

La détermination de la variation $dr_{L(t)}$ dans un intervalle de temps dt est réalisée en considérant une cinétique de changement d'état instantanée, et en réalisant un bilan des flux au niveau de l'interface liquide-solide. L'énergie absorbée par le changement d'état du MCP est égale à l'énergie qui pénètre par conduction dans la phase liquide. [1]

On peut alors écrire :

- Nodule sphérique :

$$4\pi \cdot r_{L(t)}^2 \cdot \rho_L L_F \cdot dr_{L(t)} = \phi_{F(t)} \cdot dt \quad (7.11)$$

En utilisant les relations (7.9) et (7.10) dans cette équation, on obtient :

$$\Rightarrow \frac{dr_{L(t)}}{dt} = \frac{\lambda_L (T_F - T_{m(t)})}{\rho_L L_F \cdot r_{L(t)}^2 \left[4\pi\lambda_L (R_f + R_{env}) + 1/r_{L(t)} - 1/r_i \right]} \quad (7.12)$$

- Nodule cylindrique :

Dans ce cas, les effets de fusion aux extrémités des nodules sont négligés.

$$4\pi L_n \cdot r_{L(t)} \cdot \rho_L L_F \cdot dr_{L(t)} = \phi_{F(t)} \cdot dt \quad (7.13)$$

En utilisant les relations (7.9) et (7.10) dans cette équation, on obtient :

$$\Rightarrow \frac{dr_{L(t)}}{dt} = \frac{\lambda_L (T_F - T_{m(t)})}{\rho_L L_F \cdot r_{L(t)} \left[4\pi L_n \lambda_L (R_f + R_{env}) + \ln(r_i/r_{L(t)}) \right]} \quad (7.14)$$

On possède ainsi une relation entre le rayon interne du liquide r_L , la température du fluide caloporteur T_m et le flux thermique ϕ_F à chaque instant durant la fusion. Cette étape de fusion est terminée quand le MCP dans le nodule est entièrement liquide, c'est-à-dire lorsque la condition suivante est remplie :

$$r_{L(t)} \leq 0 \quad (7.15)$$

❖ Germination

Cet état du MCP est utilisé dans le modèle pour rendre compte du caractère aléatoire de la cristallisation. Lorsque la température T_L du MCP liquide devient inférieure à la température de changement d'état T_F , le MCP est dans l'état métastable de surfusion.

Pour le modèle, tout se passe comme pour le MCP liquide, mais une fonction supplémentaire vient calculer la probabilité de germination par unité de temps $J(T_L)$ d'un nodule à la température T_L . Cette fonction a été mise en évidence par BEDECARRATS puis FALCON lors de leurs thèses sur le stockage du froid par des MCP encapsulés [1-4].

Comme le prédisent les lois de la nucléation, cette fonction est pratiquement nulle au-dessus d'une certaine température, puis elle augmente ensuite très rapidement pour les températures inférieures. Elle est de la forme :

$$J(T_{L(t)}) = A \cdot \exp\left(\frac{-B}{T_{L(t)}(T_F - T_{L(t)})^2}\right) \quad (7.16)$$

Les paramètres A (en h^{-1}) et B (en K^3) doivent être déterminés expérimentalement par la mesure des températures de germination de différents nodules contenant le MCP sélectionné [1]. La Figure 7-6 présente l'allure de cette fonction de probabilité de germination, selon l'importance du degré de surfusion du MCP.

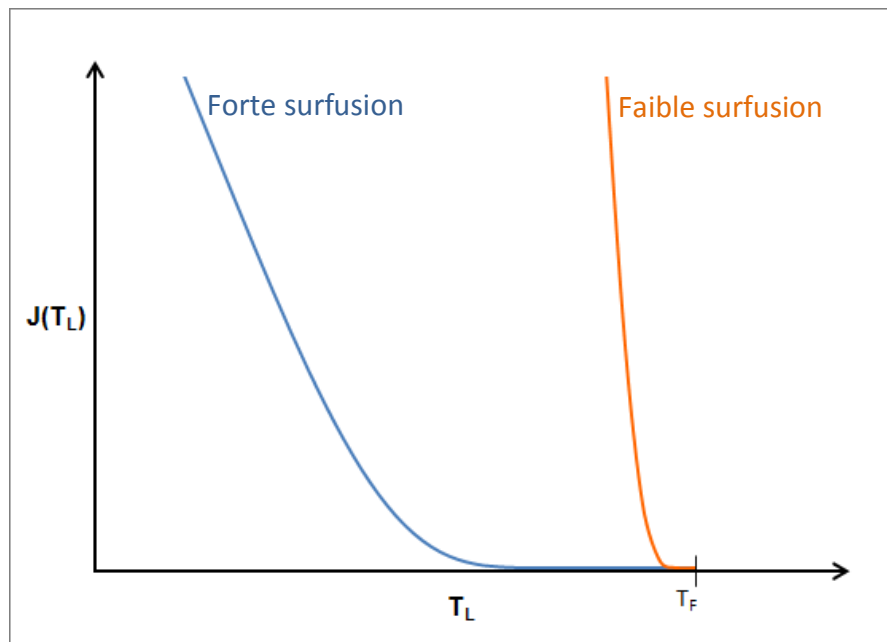


Figure 7-6 : Probabilité de cristallisation d'un nodule par unité de temps

Note : Lors des simulations numériques, la probabilité de cristallisation d'un nodule en surfusion est ramenée à un pas de temps de calcul (cf. équation (7.30)).

Des observations visuelles sur des nodules ayant cristallisé ont montré que la nucléation a lieu sur la surface interne de l'enveloppe du nodule puis que les cristaux croissent le long de celle-ci, formant une couche de solide qui se propage ensuite de manière concentrique vers le centre du nodule. Au moment de la rupture de la surfusion, la croissance cristalline est dans un premier temps très rapide. Suffisamment pour que l'on puisse considérer qu'elle se fait sans échange de chaleur, donc dans des conditions adiabatiques [1-3].

Il est alors possible de calculer la quantité de solide ainsi formé, puis de tenir compte d'une cristallisation lente par la suite, où le front de cristallisation est à la température d'équilibre T_F (voir étape de cristallisation).

BEDECARRATS [1] a montré que dans un système adiabatique, l'épaisseur du solide se formant au moment de la germination, présentée par la Figure 7-7, peut-être donnée par la relation (7.17).

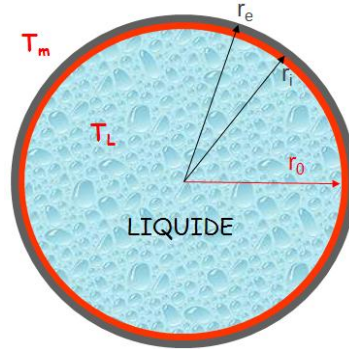


Figure 7-7 : Rayon interne de la partie solide juste après la nucléation

- Nodule sphérique :

$$r_{C(t)} = r_0 = \left[r_i^3 \left(1 - \frac{\rho_L C_{pL}}{\rho_S L_F} \cdot (T_F - T_L) \right) \right]^{1/3} \quad (7.17)$$

- Nodule cylindrique :

$$r_{C(t)} = r_0 = \left[r_i^2 \left(1 - \frac{\rho_L C_{pL}}{\rho_S L_F} \cdot (T_F - T_L) \right) \right]^{1/2}$$

❖ Cristallisation

Tout de suite après la phase de germination se produit la cristallisation du MCP. Le flux de chaleur libéré par le nodule est alors exprimé par la relation :

$$\phi_{n_m(t)} = \phi_{C(t)} = \frac{T_F - T_{m(t)}}{R_f + R_{env} + R_{C(t)}} \quad (7.18)$$

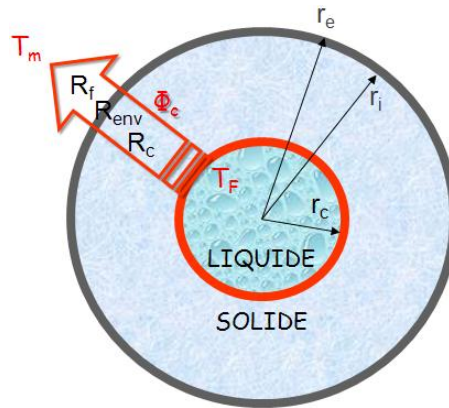


Figure 7-8 : Flux échangé par le MCP pendant la cristallisation

- Nodule sphérique :

$$R_{C(t)} = \frac{1}{4\pi\lambda_S} \left(\frac{1}{r_{C(t)}} - \frac{1}{r_i} \right) \quad (7.19)$$

- Nodule cylindrique :

$$R_{C(t)} = \frac{1}{2\pi\lambda_S L_n} \ln \left(\frac{r_i}{r_{C(t)}} \right)$$

Le rayon $r_{c(t)}$ de l'interface solide-liquide varie de $dr_{c(t)}$ dans un intervalle de temps dt sous l'effet du flux de chaleur sortant du nodule. En réalisant le bilan des flux au niveau de l'interface liquide-solide :

- Nodule sphérique :

$$4\pi r_{c(t)}^2 \cdot \rho_s L_F \cdot dr_{c(t)} = -\phi_{c(t)} \cdot dt \quad (7.20)$$

$$\Rightarrow \frac{dr_{c(t)}}{dt} = \frac{\lambda_s (T_{m(t)} - T_F)}{\rho_L L_F r_{c(t)}^2 \left[4\pi \lambda_s (R_f + R_{env}) + \frac{1}{r_{c(t)}} - \frac{1}{r_i} \right]} \quad (7.21)$$

- Nodule cylindrique :

$$4\pi r_{c(t)} L \cdot \rho_s L_F \cdot dr_{c(t)} = -\phi_{c(t)} \cdot dt \quad (7.22)$$

$$\Rightarrow \frac{dr_{c(t)}}{dt} = \frac{\lambda_s (T_{m(t)} - T_F)}{\rho_L L_F r_{c(t)} \left[4\pi \lambda_s L (R_f + R_{env}) + \ln \left(\frac{r_i}{r_{c(t)}} \right) \right]} \quad (7.23)$$

On obtient ainsi une relation entre le rayon interne du liquide r_c , la température du fluide caloporteur T_m et le flux thermique ϕ_c à chaque instant de la cristallisation. Cette étape de cristallisation est terminée et le MCP dans le nodule est entièrement solide lorsque la condition suivante est atteinte :

$$r_{c(t)} \leq 0 \quad (7.24)$$

Il est toutefois possible, dans le cas de décharge partielle d'un tel stockage thermique, que certains nodules n'aient pas le temps de cristalliser entièrement avant la prochaine étape de fusion. On peut alors parler de cristallisation incomplète du MCP. Par analogie, certaines utilisations du stock thermique peuvent conduire à une fusion incomplète du MCP. On peut même envisager que dans certains cas extrêmes, une cristallisation incomplète soit suivie d'une fusion incomplète, ou inversement. Le modèle numérique doit donc prévoir ces cas de figure pour ne pas être pris en défaut.

❖ Fusion incomplète

Le cas de la fusion incomplète peut être rencontré lorsqu'une phase de restitution de l'énergie emmagasinée est demandée au nodule, alors que celui-ci n'avait pas encore entièrement fondu. Dans un cas réel, la surfusion du MCP est quasi-nulle. En effet, le bloc solide restant sert de site de nucléation pour la formation de la nouvelle phase solide, dès que la température du liquide devient inférieure à la température de changement d'état du MCP. La croissance des cristaux le long de la paroi peut conduire à la création d'une « bulle » de liquide dans le solide, comme le schématise la Figure 7-9.

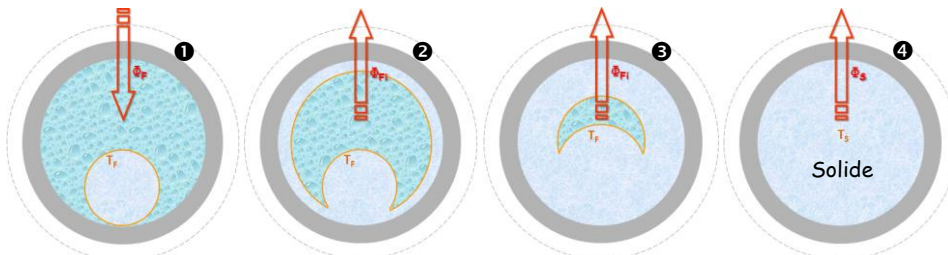


Figure 7-9 : Fusion incomplète, ou recristallisation avant la fin de la fusion du MCP

Pour le modèle concentrique, l'étape de fusion incomplète peut être envisagée comme une étape de cristallisation, où le front de changement d'état liquide-solide a une distance moins importante à parcourir pour solidifier entièrement le MCP. La Figure 7-10 illustre les résistances thermiques que nous avons considérées pour le calcul de cette étape.

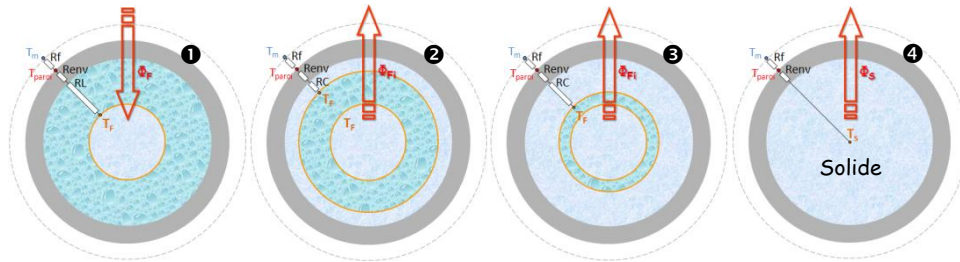


Figure 7-10 : Modélisation de la fusion incomplète

❖ Cristallisation incomplète

Par analogie, le MCP contenu dans un nodule peut être amené à fondre, alors qu'il n'avait pas eu le temps de cristalliser entièrement lors de la décharge du stock thermique. Cette cristallisation incomplète peut entraîner la création d'un (ou plusieurs) bloc(s) solide(s) dans le liquide. La Figure 7-11 schématise (certes de façon un peu idéale) ce type de comportement.

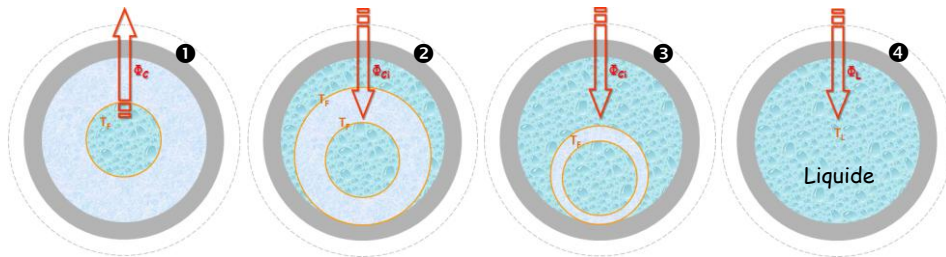


Figure 7-11 : Cristallisation incomplète, ou refonte avant la fin de la cristallisation du MCP

Pour le modèle concentrique, il convient surtout de prendre en compte la quantité de MCP resté à l'état liquide au moment d'amorcer la nouvelle fusion. La distance à parcourir par le nouveau front de changement d'état solide-liquide est donc déterminée par le rayon de la partie liquide au cœur du nodule. Les résistances thermiques considérées pour le calcul de cette étape sont illustrées par la Figure 7-12.

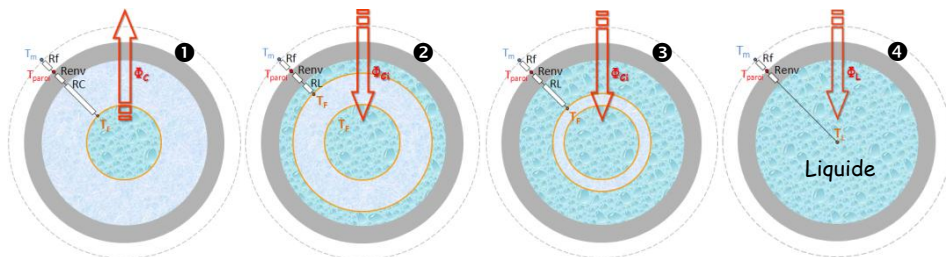


Figure 7-12 : Modélisation de la cristallisation incomplète

❖ Fusion incomplète + Cristallisation incomplète

Dans le cas de simulations de cycles rapides de stockage/ déstockage de l'énergie thermique, il pourrait se produire qu'une cristallisation incomplète du MCP fasse suite à une fusion incomplète. Le modèle concentrique pourrait alors devenir une succession d'anneaux solides et liquides peu commode à résoudre. Pour s'affranchir de ce problème, il a été considéré que ce cas de figure se rapprochait de celui d'une cristallisation incomplète. La quantité de MCP liquide est rapportée au centre du nodule, et le rayon du volume équivalent sert de nouvelle distance à atteindre par le front de fusion pour liquéfier entièrement le MCP (Figure 7-13). Cette approximation est jugée suffisante pour tenir compte des quantités de matière solide et liquide dans le nodule. Ce cas de figure résultant d'une utilisation exceptionnelle du stock thermique, on considère qu'il sera rapidement éliminé par une fusion complète du MCP.

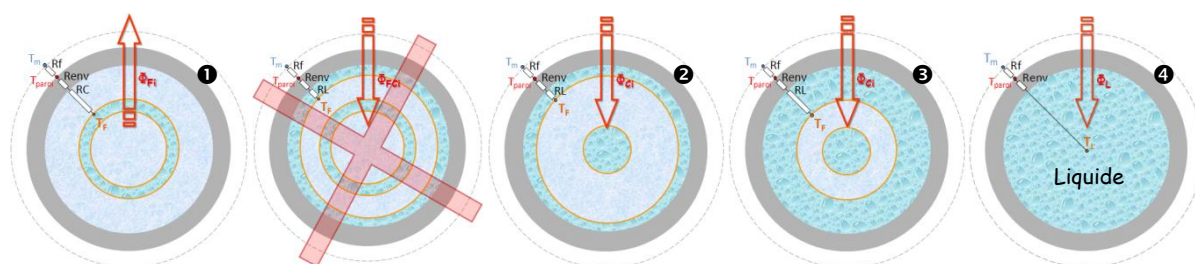


Figure 7-13 : Modélisation de la cristallisation incomplète

❖ Cristallisation incomplète + Fusion incomplète

Autre cas de figure pouvant se produire, celui d'une cristallisation incomplète suivie d'une fusion incomplète. Le solide restant au moment d'amorcer la nouvelle cristallisation est rapporté au centre du nodule dans un volume équivalent. Le modèle se comporte ensuite comme dans le cas d'une simple fusion incomplète, jusqu'à une recristallisation complète du MCP (Figure 7-14).

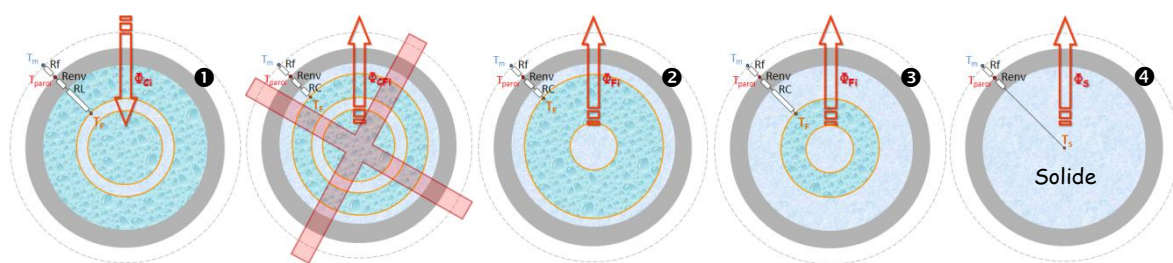


Figure 7-14 : Modélisation de la cristallisation incomplète

VII.2.3. Résolution numérique

Pour résoudre ce système d'équations et déterminer l'évolution de la température dans la cuve de stockage à l'aide d'un langage de programmation simple, de type C++, les variables de temps et d'espace ont été discrétisées selon la méthode des différences finies.

❖ Méthode des différences finies

Au début de la simulation, à $t=0$, toutes les températures sont considérées identiques, et le MCP est à l'état solide dans tous les nodules de la cuve. À chaque boucle de calcul où le temps est incrémenté de Δt , le modèle permet le calcul de l'évolution de la température du fluide thermique dans chaque maille de la cuve, selon l'équation (7.1). Pour effectuer la résolution numérique, le modèle a recours à un schéma explicite, qui permet de déterminer la nouvelle température au temps $t+\Delta t$, notée T^{t+1} , en fonction de la température T^t qui correspond au temps précédent. La notation suivante est alors employée :

$$\frac{\partial T_{m(t)}}{\partial t} \approx \frac{(T_m^{t+1} - T_m^t)}{\Delta t} \quad (7.25)$$

L'équation (7.1) peut alors s'écrire :

$$T_m^{t+1} = T_m^t + \frac{q_v^t \cdot \Delta t}{V_m} (T_{m-1}^t - T_m^t) + \frac{\Delta t}{\rho_m V_m C_{p_m}^t} \sum_{n=1}^N \phi n_m^t - \frac{h_m^t A_m \cdot \Delta t}{\rho_m V_m C_{p_m}^t} (T_m^t - T_{ext}^t) \quad (7.26)$$

où le flux thermique échangé avec chaque nodule de la maille dépend de l'état dans lequel se trouve le dit nodule. Lorsque celui-ci est dans l'état solide ou liquide, la température du MCP qu'il contient est calculée de façon similaire. L'équation (7.3) nous donne, par exemple :

$$T_S^{t+1} = T_S^t - \frac{\Delta t}{\rho_L V_n C_{p_S} (R_f + R_{env})} (T_S^t - T_m^t) \quad (7.27)$$

Pour que ce schéma explicite soit stable et que sa résolution numérique ne présente pas d'oscillation, il convient de respecter quelques conditions. Ainsi, le résultat des calculs d'évolution de la température du MCP, comme celui énoncé par l'équation (7.27) ci-dessus, ne converge que si la condition suivante est respectée :

$$\Delta t < \rho_L V_n C_{p_{MCP}} \cdot R_{th} \quad (7.28)$$

Pour des raisons identiques, le calcul de l'évolution de la température du fluide dans une maille de la cuve ne s'effectuera qu'après vérification de la condition suivante :

$$\Delta t < \frac{1}{\frac{q_v^t}{V_m} + \frac{h_m S}{\rho_m V_m C_{p_m}}} \quad (7.29)$$

Puisque le volume V_m de la maille concernée dépend de la hauteur Δx de discrétisation spatiale de la cuve de stockage, la condition de stabilité (7.29) relie en fait le pas de temps au pas d'espace, par le biais des paramètres qui ont une influence sur le transfert thermique. Ce type de condition est vérifié à certains endroits du modèle pour s'assurer que les paramètres choisis par l'utilisateur ne sont pas incompatibles avec le type de calculs effectués.

❖ Probabilité de germination d'un nodule

Lorsque l'on charge la cuve de stockage pour la première fois, tous les nodules d'une même maille commencent à fondre en même temps. Mais lors de la décharge du stockage, ces nodules peuvent cristalliser à des moments différents du refroidissement. Pour prendre en compte cet effet, le modèle calcule pour chaque nodule à l'état liquide la probabilité de germination de celui-ci, qui dépend de la fonction $J(T_{L(t)})$ décrite par l'équation (7.16), et de l'intervalle de temps Δt . Si on note P_n la probabilité de cristallisation du nodule considéré :

$$P_n = A \cdot \exp\left(\frac{-B}{T_{L(t)}(T_F - T_{L(t)})^2}\right) \cdot \frac{\Delta t}{3600} \quad (7.30)$$

Se présentent alors 3 cas de figure :

- $P_n = 0$: Le MCP reste dans un état liquide surfondu.
- $P_n \geq 1$: La cristallisation du MCP est amorcée.
- $0 < P_n < 1$: La nucléation ayant une certaine probabilité de se produire, le modèle effectue un tirage aléatoire d'un nombre compris entre 0 et 1 (utilisation de la fonction Random en langage C++). Si le résultat de ce tirage est inférieur ou égal à la probabilité P_n calculée précédemment, alors la cristallisation du nodule est amorcée.

❖ Stratification dans la cuve de stockage

Le drainage à l'intérieur de la cuve doit impérativement s'effectuer en respectant la stratification naturelle du fluide. Pour cette raison, l'eau chaude provenant du champ de capteurs est injectée par le haut du ballon lors de la charge du stock. Ce sens de circulation est inversé lors de l'étape de déstockage de l'énergie afin de conserver le gradient thermique vertical et bénéficier de la température la plus chaude possible en sortie du stockage.

Il peut toutefois arriver qu'après passage dans l'échangeur du cycle thermodynamique, le retour du fluide soit plus chaud que le bas de la cuve dans lequel il est réinjecté. Dans ce cas, le gradient thermique naturel est « cassé ». L'utilisation de l'algorithme « *reversion-elimination mixing algorithm* » [5] permet de prendre en compte le mélange causé par la convection naturelle due aux différences de densité du fluide et de corriger les températures calculées à chaque pas de temps, afin d'obtenir un gradient positif du bas vers le haut du ballon. Cet algorithme est décrit de la façon suivante par NEWTON, SCHMID, MITCHELL et BECKMAN :

« Tout d'abord, l'algorithme va du bas vers le haut : si le nœud (ou la maille) au-dessus est plus froid que celui du dessous, les deux sont mélangés. Si celui au-dessus des deux mélangés est encore plus froid, les trois sont mélangés. Ce processus continue jusqu'à ce que le nœud au-dessus soit plus chaud que les nœuds mélangés en-dessous. Le modèle va ensuite de haut en bas, pour permettre aux nœuds froids de se mélanger avec des nœuds plus chauds en-dessous. »

❖ Paquets de nodules

Le modèle est donc prévu pour connaître à chaque instant t l'état dans lequel se situe chaque nodule n de chaque maille m . Cette approche est indispensable à partir du moment où la cristallisation des nodules est gouvernée par une nucléation plus ou moins aléatoire. À un instant donné, tous les nodules de la maille ne sont pas forcément dans le même état, et le flux thermique qu'ils échangent avec le fluide de la maille est donc propre à chacun des nodules.

Dans le modèle, des tableaux de variables permettent d'associer à chacun de ces nodules une température du MCP, une température de la paroi du nodule, un flux de chaleur échangé avec le fluide de la maille, un rayon de front solide et/ou un rayon de front liquide. La mémoire utilisée par le programme ainsi que le temps des calculs sont directement proportionnels au nombre de nodules considérés dans la cuve.

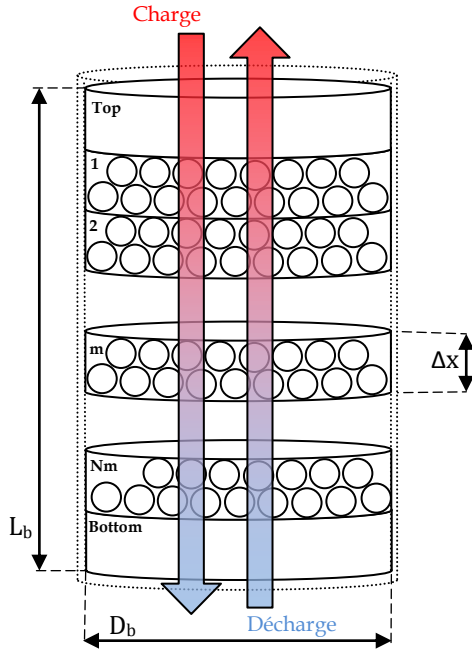
Or, avec un taux de remplissage de 60%, on peut empiler près de 2500 nodules de 77 mm de diamètre par m^3 utile de cuve. Le nombre d'itérations à effectuer peut devenir très grand dès que l'on considère des cuves de plusieurs dizaines de m^3 . Pour cette raison, il est toujours possible de réaliser des paquets de plusieurs nodules dans une même maille, qui cristallisent au même pas de temps. Le nombre d'itérations est d'autant plus diminué que le nombre de nodules par paquet est important.

VII.3. Différentes configurations

L'intérêt du modèle numérique est de pouvoir prédire les performances d'une cuve de stockage en fonction de différents paramètres des éléments qui la composent : la nature du MCP, mais également la géométrie des nodules, la taille de la cuve, son isolation thermique, etc. Plusieurs configurations sont donc proposées à l'utilisateur du modèle, notamment sur la position horizontale ou verticale de la cuve. BEDECARRATS et FALCON [1, 2] ont montré que cette position seule n'influe pas sur le comportement du stockage, tant que la stratification naturelle est respectée.

VII.3.1. Cuve verticale remplie de nodules sphériques

Pour tenir compte de la présence de diffuseurs en haut et en bas de la cuve, nous avons ajouté 2 mailles supplémentaires, nommées respectivement Top et Bottom. Elles peuvent être d'un volume différent à celles des autres mailles, et contenir moins de nodules, voire aucun (voir Figure 7-15).



Ainsi, pour chaque maille m :

$$A_m = \pi \cdot D_b \cdot \Delta x \quad (7.31)$$

$$V_m = \pi \frac{D_b^2}{4} \cdot \Delta x - N \cdot V_n \quad (7.32)$$

Figure 7-15 : Discretisation spatiale de la cuve de stockage verticale, et sens du débit à la charge / décharge

Dans cette configuration, toutes les mailles m comprises entre 1 et N_m possèdent la même hauteur Δx , le même volume et le même nombre N de nodules. Les volumes V_{Top} et V_{Bottom} occupés par le fluide caloporteur dans ces mailles Top et Bottom peuvent être calculés de la même façon, en fonction de la hauteur de la maille et du nombre éventuel de nodules dans celle-ci. En revanche, les surfaces A_{Top} et A_{Bottom} correspondant aux pertes thermiques doivent également prendre en compte la surface des couvercles de la cuve. En pratique ces couvercles sont généralement bombés, mais si le rayon de courbure et la profondeur de ces couvercles ne sont pas connus à l'avance, le modèle pourra se contenter de l'approximation suivante :

$$A_{Top} = A_{Bottom} = \pi \cdot D_b \cdot \Delta x + \pi \frac{D_b^2}{4} \quad (7.33)$$

Plusieurs vérifications sont effectuées par le modèle afin que les données fournies par l'utilisateur soient bien compatibles entre elles. En effet, le volume total occupé par les sphères de MCP ne peut pas excéder le taux de remplissage de 60% du volume utile de la cuve, et le nombre de nodules par maille doit être entier. Pour cette raison, le modèle n'acceptera pas une discrétisation spatiale Δx qui soit plus petite que le diamètre extérieur d'un nodule.

VII.3.2. Cuve horizontale remplie de nodules sphériques

Ce cas correspond à l'exemple donné dans l'introduction de ce chapitre, par la Figure 7-1. La principale différence avec le cas précédent vient du fait que pour un maillage vertical régulier, les différentes mailles possèdent des volumes et un nombre de nodules différents les uns des autres. La vue en coupe de la cuve de stockage horizontale présentée sur la Figure 7-16 permet de visualiser cette particularité.

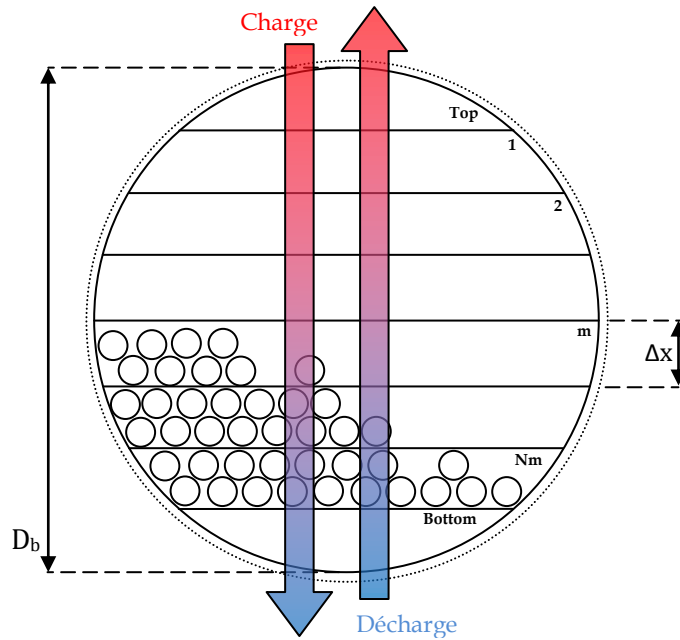


Figure 7-16 : Discrétisation spatiale de la cuve de stockage horizontale, et sens du débit à la charge / décharge

Comme dans le cas de la cuve verticale, deux mailles Top et Bottom peuvent être réservées pour tenir compte de la présence de diffuseurs dans la cuve. Ces diffuseurs sont indispensables dans la version horizontale de la cuve, pour garantir un drainage vertical uniforme du fluide caloporteur.

Le calcul des volumes de chaque maille est un peu plus complexe que dans le cas d'une cuve verticale, mais peut tout de même être réalisé de façon itérative, à condition de bien choisir le maillage spatial. En imposant à l'utilisateur du modèle un nombre de mailles N_m pair, on obtient un axe de symétrie horizontal plus pratique pour la détermination des volumes.

Le calcul porte alors sur les différentes aires représentées sur la Figure 7-17. L'expression des volumes se fait en multipliant ces aires à la longueur L_b du ballon de stockage, qui est considérée constante quelle que soit la hauteur de la maille considérée. Bien que les fonds des cuves industrielles soient généralement bombés, ce détail peut être négligé puisque c'est le volume de la maille qui importe, plus que sa forme ; le volume utile du ballon de stockage considéré pourra donc être ramené à celui d'un simple cylindre horizontal.

L'aire comprise entre un arc de cercle et sa corde peut être exprimée à l'aide de la formule suivante :

$$\text{Aire} = \frac{\theta}{2} \cdot \left(\frac{D_b}{2}\right)^2 - \left(\frac{D_b}{2}\right) \cdot \sin \frac{\theta}{2} \cdot \left(\frac{D_b}{2}\right) \cdot \cos \frac{\theta}{2} \quad (7.34)$$

où θ est l'angle en radians formé entre le centre du cercle et les extrémités de la corde, qui peut s'exprimer par la relation :

$$\theta = 2 \cdot \cos^{-1} \left(\frac{\text{Hauteur}}{D_b/2} \right) \quad (7.35)$$

où la Hauteur dépend de la maille considérée : $(D_b/2 - \Delta x)$ pour la maille Top, $(D_b/2 - 2\Delta x)$ pour la maille 1, $(D_b/2 - 3\Delta x)$ pour la maille 2, etc.

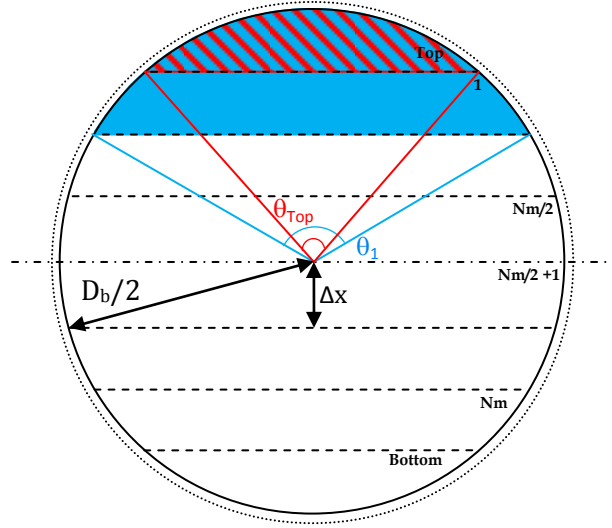


Figure 7-17 : Calcul des différents volumes et sections du maillage d'une cuve horizontale

Ainsi, le volume V_1 de la maille 1 peut être calculé en multipliant la longueur de la cuve L_b à la différence entre l'aire calculée de la maille 1 (représentée en bleu sur la Figure 7-17) et l'aire calculée de la maille Top (hachurée en rouge sur la Figure 7-17) :

$$V_1 = L_b \cdot \left(\frac{D_b}{2}\right)^2 \cdot \left[\left(\frac{\theta_1}{2} - \sin \frac{\theta_1}{2} \cdot \cos \frac{\theta_1}{2} \right) - \left(\frac{\theta_{Top}}{2} - \sin \frac{\theta_{Top}}{2} \cdot \cos \frac{\theta_{Top}}{2} \right) \right] \quad (7.36)$$

Le modèle peut donc calculer le volume de chacune des mailles de façon itérative, jusqu'à la maille $Nm/2$. Le volume des mailles restantes est alors connu par symétrie. De la même façon, les surfaces A_m d'échange des pertes thermiques de chacune des mailles peuvent être calculées de façon itérative à partir des équations suivantes :

$$A_{Top} = A_{Bottom} = \theta_{Top} \frac{D_b}{2} L_b + 2 \cdot \left(\frac{D_b}{2}\right)^2 \left(\frac{\theta_{Top}}{2} - \sin \frac{\theta_{Top}}{2} \cdot \cos \frac{\theta_{Top}}{2} \right) \quad (7.37)$$

$$A_1 = A_{Nm} = (\theta_1 - \theta_{Top}) \frac{D_b}{2} L_b + 2 \cdot \left(\frac{D_b}{2}\right)^2 \left[\left(\frac{\theta_1}{2} - \sin \frac{\theta_1}{2} \cdot \cos \frac{\theta_1}{2} \right) - \left(\frac{\theta_{Top}}{2} - \sin \frac{\theta_{Top}}{2} \cdot \cos \frac{\theta_{Top}}{2} \right) \right] \quad (7.38)$$

Le nombre de nodule dans chacune de ces mailles est ensuite calculé au prorata des volumes respectifs, arrondi au nombre entier inférieur. Le nombre de nodule restant étant redistribué dans les mailles du bas. Comme dans le cas d'une cuve horizontale, le modèle vérifiera toujours au préalable que la discrétisation spatiale Δx soit plus grande que le diamètre d'un nodule.

VII.3.3. Cuve horizontale remplie de nodules cylindriques

Cette configuration de la cuve de stockage (Figure 7-18) se rapproche beaucoup de la précédente, à la différence que le nombre de nodule cylindriques introduits dans la cuve est plus faible que celui des nodules sphériques, et que le taux d'empilement peut être plus important (jusqu'à 80% du volume utile de la cuve).

Comme précédemment, le gradient thermique au sein de la cuve est considéré unidirectionnel et vertical, et la hauteur du maillage Δx est supérieure au diamètre d'un cylindre de MCP. On peut donc considérer que chaque nodule échange uniquement de l'énergie thermique avec le fluide de sa maille, qui est à température uniforme.

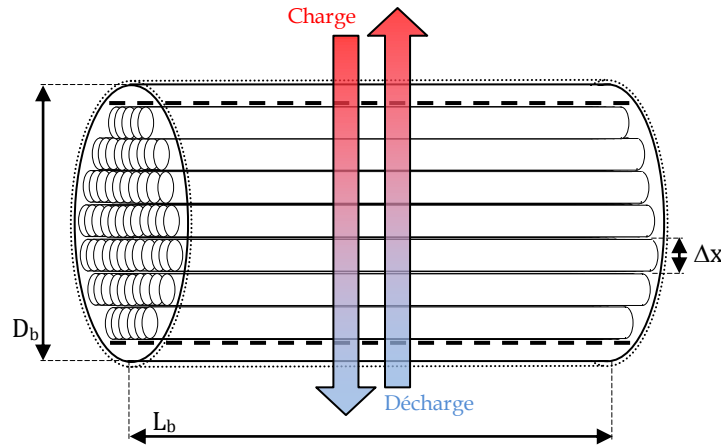


Figure 7-18 : Discretisation spatiale d'une cuve horizontale remplie de nodules cylindriques

Le modèle utilise donc la même représentation concentrique des phénomènes de fusion et solidification du MCP à l'intérieur des tubes que celui utilisé pour les nodules sphériques. Les équations présentées dans la partie VII.2 pour calculer les résistances thermiques en jeu lors des transformations négligent les effets de bord aux extrémités de chaque nodule cylindrique. Ainsi les changements de phase sont considérés parfaitement concentriques, les fronts de fusion ou cristallisation ne se déplaçant pas dans la longueur du cylindre. Il s'agit en effet de tenir compte de la quantité de MCP restant à transformer, plutôt que de la forme de celui-ci dans le nodule.

VII.3.4. Cuve verticale remplie de nodules cylindriques

Cette configuration du stockage est celle qui est la plus éloignée du modèle validé par BEDECARRATS et FALCON [1, 2]. En effet, les nodules cylindriques de MCP qui sont insérés dans la longueur de la cuve se retrouvent parallèles au gradient thermique vertical. Il n'est désormais plus possible de considérer qu'un nodule est compris dans une maille à température uniforme. Pourtant, la représentation concentrique des phénomènes thermiques, utilisée jusqu'à présent, peut encore une fois permettre de décrire l'évolution des phénomènes de fusion et cristallisation se produisant dans un tube rempli de MCP. La géométrie du système est même simplifiée, dans le sens où les volumes utiles de toutes les mailles sont identiques, tout comme le nombre de tubes à l'intérieur de chacune d'elles (Figure 7-19).

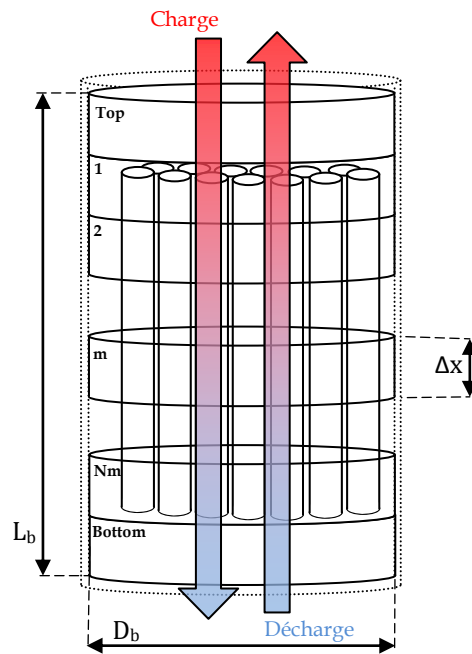


Figure 7-19 : Discretisation spatiale d'une cuve verticale remplie de nodules cylindriques

Cette disposition de la cuve de stockage présente un certain avantage pour les MCP présentant une forte surfusion, comme les polyols présentés au Chapitre V. Un contrôle du gradient thermique du fluide caloporteur permet de toujours conserver une partie solide de MCP au fond des tubes, dans la partie la plus froide. Ce solide servant de site de nucléation pour la cristallisation du MCP, les problèmes de surfusion sont évités, et la solidification peut s'effectuer par croissance des cristaux, d'abord le long des parois du cylindre. On peut ainsi contrôler la fusion ou la cristallisation du MCP en pilotant l'écoulement « piston » du fluide contenu dans la cuve.

Dans le cas d'un drainage vertical uniforme dans toute la cuve, tous les tubes emplis de MCP fondent et se solidifient en même temps. Dans ces tubes, la forme et la hauteur du front de changement d'état conique ne dépend alors que de l'amplitude et de l'évolution du gradient thermique dans la cuve. La Figure 7-20 schématise l'évolution de ce front de changement d'état pour un tube, lors d'un cycle de charge (partielle) et décharge.

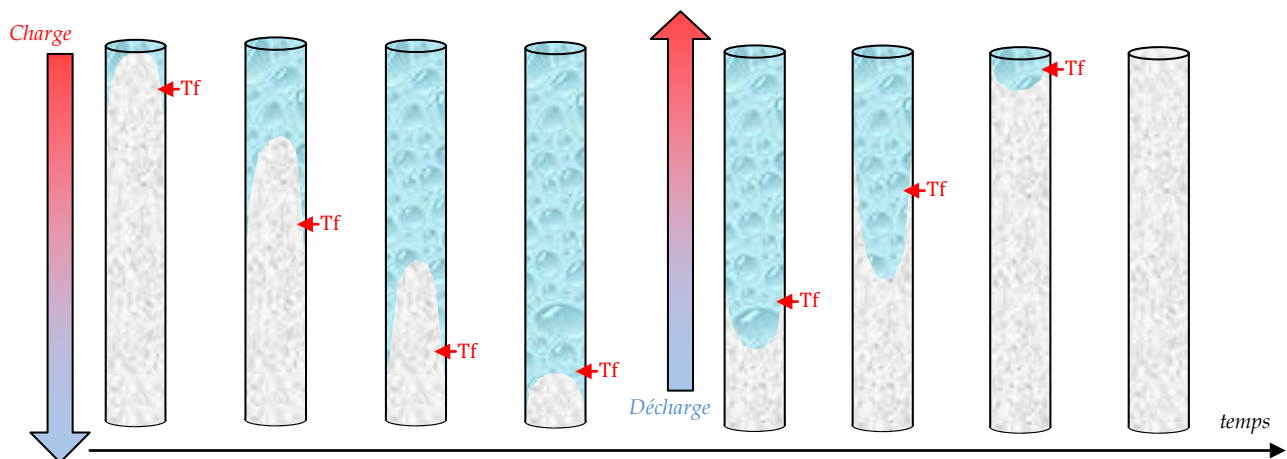


Figure 7-20 : Évolution des phases solide et liquide à l'intérieur du cylindre de MCP au cours d'un cycle

Les équations exposées au § V.2 peuvent tout à fait décrire une telle évolution verticale du front conique de changement d'état solide-liquide. Dans ce cas, la discrétisation spatiale de la cuve peut être la plus fine possible (faible Δx). Le nombre de calcul étant déjà largement diminué par le fait que tous les tubes se comportent de façon identique à un instant t , un maillage plus important est tout à fait envisageable.

Le modèle considère ensuite chacune de ces mailles, qui contiennent un nombre identique de nodules cylindriques de longueur Δx , qui échangent leur énergie avec le fluide de la maille à température T_m .

Ce modèle concentrique présenté précédemment peut donc être utilisé pour prédire le comportement de cuves de stockage horizontales ou verticales, contenant des nodules sphériques ou cylindriques remplis de MCP, lorsqu'elles sont soumises à des charges et décharges thermiques par circulation d'un fluide caloporteur.

Si ce modèle a été validé expérimentalement par BEDECARRATS et FALCON pour des nodules sphériques, certains paramètres importants doivent être vérifiés expérimentalement pour les configurations utilisant des nodules cylindriques.

Les coefficients d'échanges thermiques h entre le fluide caloporteur et un nodule sont les plus délicats à estimer. Ils dépendent notamment du taux d'empilement des nodules dans la cuve, de nature de l'écoulement (laminaire, turbulent), de l'existence de chemins préférentiels du fluide, etc. L'empilement de nodules sphériques a conduit BEDECARRATS et FALCON à utiliser un coefficient compris entre 120 et 130 $W.m^{-2}.K^{-1}$. [1, 2].

L'utilisation d'une géométrie différente des nodules par rapport au sens d'écoulement du fluide conduit très certainement à des variations de ce coefficient d'échange, qu'il convient d'estimer par l'expérience.

Dans le même ordre d'idée, mais avec une importance moindre sur les phases de stockage et déstockage de l'énergie, le coefficient d'échanges h_m entre la maille considérée et l'air extérieur doit être calculé ou estimé par des mesures. Il dépend fortement de l'isolation de la cuve, et de son environnement (en plein air / à l'intérieur). Ce paramètre qui influe sur les pertes de la cuve devient essentiel pour prévoir les effets d'un mode conservation de l'énergie (*stand-by*) entre la phase de charge et celle de décharge du stock.

Pour ces raisons, la construction d'un prototype de cuve de stockage utilisant des nodules encapsulés cylindriques a été envisagée par l'entreprise SAED et le laboratoire IM2NP de Marseille et Toulon.

VII.4. Prototype expérimental d'une cuve de stockage

Le Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés (LaTEP) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA) dispose dans ses locaux d'une cuve de stockage instrumentée d'un volume utile d'1 m³, déjà utilisée pour la validation expérimentale du modèle numérique développé par J.-P. BEDECARRATS.

Dans cette enceinte de stockage, présentée par la Figure 7-21, les nodules contenant le MCP sont disposés entre deux diffuseurs, situés en haut et en bas de la cuve pour assurer un drainage vertical du fluide caloporteur. Une armature « en étoile » permet une répartition des thermocouples à intervalles réguliers à l'intérieur de la cuve, afin de disposer d'une cartographie de l'évolution de la température au cours d'un cycle de charge et décharge du stockage.

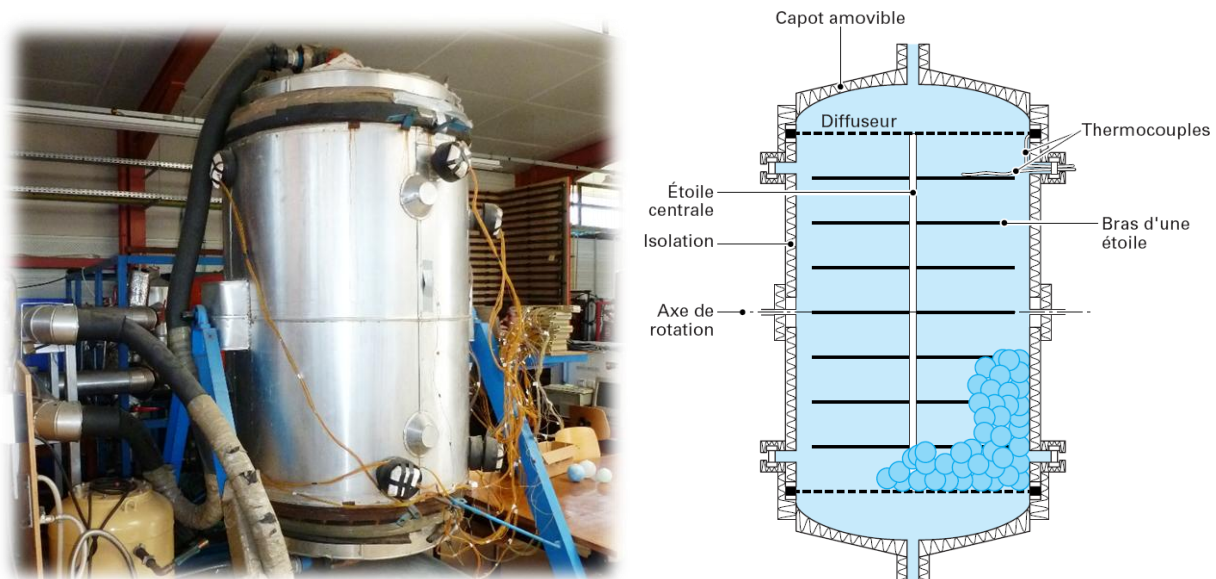


Figure 7-21 : Vue du prototype expérimental et schéma du système interne de mesure de températures [3]

Le dispositif est muni d'un axe de rotation permettant un positionnement horizontal de la cuve. Il a permis à FALCON [2] de démontrer que les cuves horizontales doivent être équipées de diffuseurs adaptés pour que l'écoulement du fluide reste vertical, assurant ainsi un écoulement « piston » dans le sens du gradient de température ; la stratification naturelle du liquide devant être respectée pour que le changement de phase soit bien réalisé pour tous les nodules.

Avec une géométrie d'encapsulation sphérique, les performances de la cuve horizontale sont similaires à celles de la cuve verticale, dès lors que l'écoulement du fluide reste vertical. Ceci n'est pas forcément vrai pour une encapsulation cylindrique du MCP. En effet, un empilement de sphères présente toujours au fluide qui le traverse les mêmes surfaces d'échanges, quel que soit le sens de l'écoulement. En revanche, le chemin à parcourir pour le fluide n'est pas le même selon qu'il s'écoule le long de cylindres ou perpendiculairement à leur empilement ; la présence ou non de turbulences dans l'écoulement pouvant influencer considérablement la qualité des échanges thermiques entre le fluide et les nodules.

Un coefficient d'échanges thermiques peut souvent être estimé à partir de corrélations le reliant à la géométrie du problème et à des nombres adimensionnels représentatifs des propriétés du fluide (nombres de Reynolds, Prandtl, Nusselt...), mais seule l'expérience peut permettre de valider les ordres de grandeurs calculés.

L'Université de Pau et le LaTEP, représentés par J.-P. BEDECARRATS, ont accepté de mettre à notre disposition leur prototype de cuve de stockage pour permettre l'ajustement de certains paramètres et la validation des prévisions du modèle. Le dispositif existant, utilisé pour le stockage du froid, doit être en partie modifié pour accepter les contraintes liées à une utilisation à des températures plus élevées (*cf.* Conclusion et perspectives).

Il est toutefois d'ores et déjà possible d'utiliser le modèle comme un outil de dimensionnement ou de comparaison de différentes solutions d'encapsulation du MCP.

VII.5. Résultats de la modélisation

VII.5.1. Flux de chaleur échangé par chaque nodule

Dans un premier temps, on cherche à valider la modélisation du changement de phase dans les nodules de MCP. Pour pouvoir simuler le comportement d'un matériau de stockage, l'utilisateur du modèle doit définir les propriétés thermodynamiques, cinétiques et thermiques du MCP, puis choisir une géométrie d'encapsulation.

Si les propriétés du MCP n'ont pas été déterminées expérimentalement, il est possible d'utiliser les informations issues de la littérature, lorsqu'elles sont disponibles. Les conductivités thermiques des différentes phases sont généralement les propriétés les moins bien connues ; parmi les 11 matériaux retenus après l'étude calorimétrique, seules les conductivités de trois d'entre eux ont été déterminées : pour le $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, l'Erythritol et l'eutectique ternaire $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ [6-8]. Pour les autres MCP, des campagnes de mesures devront être effectuées, de préférence sur des échantillons de qualité industrielle.

Le Tableau 7-1 présente les propriétés des MCP retenus pour la validation du modèle. Les chaleurs spécifiques, températures et chaleurs latentes de fusion ont été mesurées par DSC. Les paramètres liés à la cinétique de cristallisation (A et B de la fonction probabilité de cristallisation par unité de temps, *cf.* équation (7.16)) ont été fixés au regard des résultats obtenus lors des analyses dans le calorimètre XL. Les conductivités thermiques et certaines masses volumiques sont issues de la littérature, mais pourront être déterminées expérimentalement sur des échantillons de qualité industrielle afin d'obtenir une meilleure précision des simulations numériques.

Les Figures 7-22 et 7-23 permettent de comparer les cinétiques de changement d'état observées dans le calorimètre XL à celles obtenues par la modélisation.

	MgCl ₂ .6H ₂ O		LiNO ₃ -NaNO ₃ -KNO ₃		Erythritol	
T fusion [°C]	117		120		118	
Chaleur Latente [kJ/kg]	166		155		330	
Tmax. germination [°C]	115		117		70	
Paramètre germination A [h ⁻¹]	50		25		1	
Paramètre germination B [K ³]	15 000		100		800 000	
	<i>Solide</i>	<i>Liquide</i>	<i>Solide</i>	<i>Liquide</i>	<i>Solide</i>	<i>Liquide</i>
Cp [kJ/kg°C]	1,702	2,715	1,363	1,724	1,444	3,028
λ [W/m°C]	0,694	0,570	0,6	0,5	0,733	0,326
ρ [kg/m ³]	1569	1450	2217	2010	1480	1290

Tableau 7-1 : Paramètres pour la modélisation des MCP, d'après nos mesures et les données de [6-8]

Pour les simulations des Figures 7-22 et 7-23, la géométrie d'encapsulation est celle des capsules du calorimètre XL (cylindre de volume utile 0,565 L). On considère a priori un coefficient d'échanges thermiques fluide/nodule de $120 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ et une conductivité de $235 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour les parois de la capsule en aluminium. La consigne thermique appliquée au fluide autour du nodule est identique à celle utilisée dans le calorimètre XL (rampes à $6^\circ\text{C}/\text{min}$).

Il faut également tenir compte du remplissage partiel des capsules lors des essais calorimétriques. On définit pour cela un coefficient de remplissage α qui correspond au rapport entre le volume occupé par le MCP à l'état liquide et le volume utile de la capsule. Dans cas de figure, on considère pour les calculs que le MCP occupe l'intégralité de la capsule, ce qui a pour conséquence de surestimer la masse du matériau. L'équilibre est rétabli en diminuant les chaleurs spécifiques et latente du matériau d'un rapport α . Les conductivités thermiques sont également diminuées de ce même rapport pour que la diffusivité thermique du MCP soit identique dans le modèle et dans la capsule du calorimètre.

Ces ajustements ont permis de reproduire avec une relative fidélité la gamme de température des changements de phase.

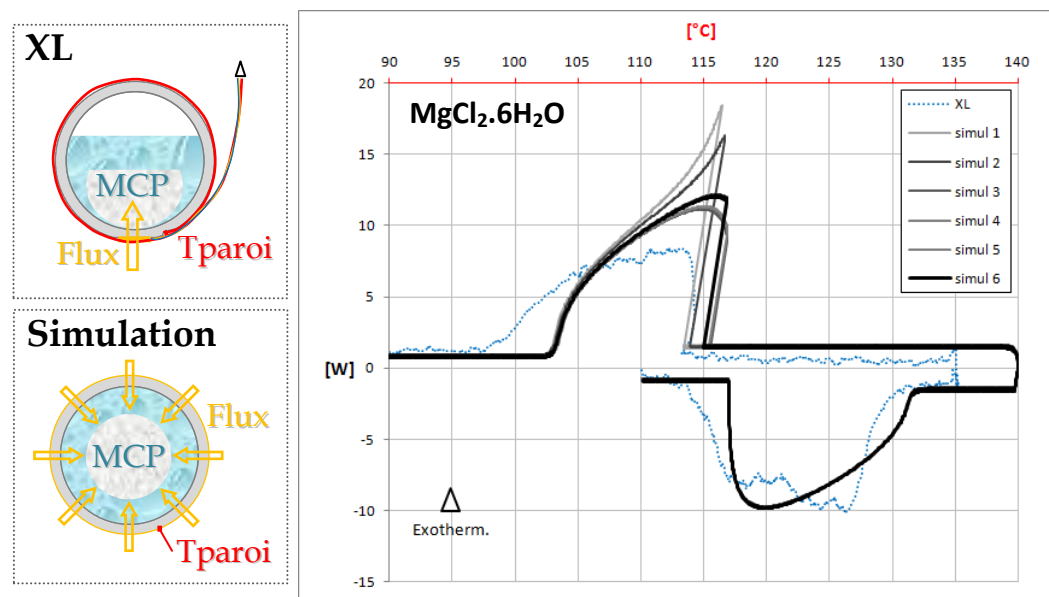


Figure 7-22 : Comparaison des résultats de la simulation et du calorimètre XL pour le MgCl₂.6H₂O

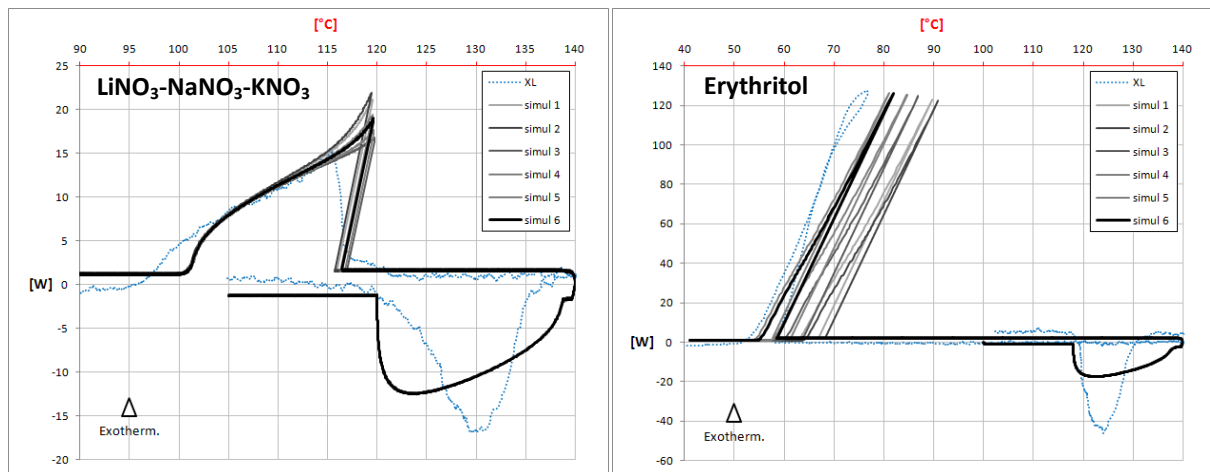


Figure 7-23 : Comparaison des résultats de la simulation et du calorimètre XL

Sur la Figure 7-23, on observe des dissemblances assez importantes lors de la fusion du MCP. Pour l'eutectique ternaire de nitrates, à gauche, la fusion du MCP est moins franche sur le thermogramme du calorimètre XL que ce que prévoit la simulation. Ceci peut être la conséquence d'un transfert thermique surestimé lors des simulations (coefficient d'échange h , conductivité thermique de la phase liquide...). Cependant, l'utilisation d'un unique fluxmètre positionné sous la capsule du calorimètre XL peut aussi expliquer en partie l'allure du pic de fusion mesuré ; lors de la fusion, le bloc solide de MCP se décolle des parois du cylindre et se dépose au fond de la capsule, précisément là où elle est instrumentée (cf. Figure 7-22). Ceci n'est pas vrai pour le modèle, qui considère une fusion concentrique. Malgré tout, l'énergie échangée entre la capsule et le bain doit être égale dans les deux cas.

Pour l'érythritol, à droite, on observe que la modélisation du degré de surfusion est assez fidèle à celle observée expérimentalement. En revanche, les simulations montrent une fusion plus lente que celle mesurée ; le flux thermique étant limité par l'épaisseur de liquide se formant autour du solide.

La valeur de cette conductivité liquide de l'érythritol est issue de la littérature : KAKIUCHI *et al.* sont les seuls à l'avoir mesurée, par méthode du fil chaud, et rapportent une valeur $0,3258 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 140°C [7]. Cette valeur est deux fois plus faible que celle du MCP solide et conduit à une résistance thermique importante lors de la fusion, telle qu'elle est modélisée.

L'expérience montre que la fusion de l'érythritol s'effectue avec de meilleurs échanges thermiques que ce que prévoit le modèle. La présence d'une convection naturelle à l'intérieur du nodule, pour l'instant négligée par le modèle, peut favoriser les échanges et augmenter la conductivité thermique apparente de la phase liquide. Il se peut également que la conductivité de l'échantillon analysé soit quelque peu supérieure à celle mesurée par KAKIUCHI *et al.*

Cette première information confirme la nécessité de réaliser des études approfondies de la conduction de la chaleur dans la phase liquide pour des encapsulations plus proches de l'utilisation industrielle. Cela fera certainement l'objet d'une validation expérimentale future (cf. § VII.6).

VII.5.2. Charge et décharge d'une cuve de stockage à débit constant

Les simulations présentées dans cette partie ont été réalisées pour une cuve d'un volume utile d' 1 m^3 , aux dimensions proches de celle du LaTEP. Le fluide caloporteur est de l'eau sous une pression de service maximale de 6 bars¹.

Afin de présenter les particularités des différentes configurations, des cycles de charge et décharge identiques sont réalisés. Avec un débit constant respectant le sens de la stratification, on applique *une consigne en température simple* : les rampes à $6^\circ\text{C}/\text{h}$ sont suivies d'un palier de quelques heures pendant lequel la température d'entrée reste constante, afin de disposer d'une fin de cycle connue (charge et décharge complètes). La cuve est, dans un premier temps, considérée parfaitement isolée et les pertes thermiques des différentes mailles avec l'extérieur sont nulles ($h_m = 0$).

Pour ces simulations, aucune limite de puissance thermique n'a été imposée au modèle. En d'autres termes, on se place dans *un cas idéal* où les installations de chauffage et de refroidissement de la cuve peuvent fournir la puissance thermique nécessaire pour suivre la consigne en température imposée.

On observe ainsi la réponse de l'unité de stockage à une consigne thermique, sans que celle-ci soit limitée par les systèmes de charge (champ de capteurs solaires en amont du stockage) ou de décharge (turbine en aval du stockage).

Dans un cas réel, la cuve de stockage s'intègre à un système thermique qui possède des puissances limitées de charge et de décharge, ce qui modifie inévitablement son fonctionnement. Le simulateur développé par SAED permet justement de tenir compte des performances des capteurs solaires et des différentes turbines, donc de disposer de simulations plus représentatives d'une installation réelle. Les résultats de ces simulations étant la propriété de SAED, je ne présenterai que des résultats issus de simulations « idéales » avec des consignes en température « simples ».

❖ Cas du stockage sensible pour une cuve d'eau

Pour cette simulation, on considère que la cuve ne contient pas de MCP ; elle fonctionne donc en stockage par chaleur sensible avec de l'eau sous pression. Cette simulation sert de référence et permet la comparaison avec différentes solutions de stockage par chaleur latente.

Un débit modéré ($0,72 \text{ m}^3/\text{h}$) est appliqué, ce qui permet de mieux visualiser l'effet d'un écoulement « piston » sur la stratification de l'eau dans la cuve. Sur la Figure 7-24 sont représentées les températures du fluide pour différentes hauteurs dans la cuve de stockage, ainsi que l'évolution de la puissance thermique nécessaire pour suivre la consigne en température imposée.

Lorsque toute l'eau du stock est portée de 100 à 130°C , l'énergie stockée dans la cuve d' 1 m^3 est de $34,4 \text{ kWh}$.

¹ Propriétés thermophysiques issues de la base de données du National Institute of Standards and Technology.

En considérant que la phase de charge du stockage est terminée lorsque 99% de l'énergie a été transmise à la cuve, on peut déterminer le temps de charge du système, qui dépend de la consigne thermique et de la puissance transférée à la cuve.

Avec un débit constant de $0,72 \text{ m}^3/\text{h}$, la puissance thermique maximale à fournir au stock pour suivre la consigne thermique est de $6,9 \text{ kW}$ et le temps de charge est de 6 h et 20 min . En l'absence de pertes avec l'extérieur, la phase de décharge du stockage est parfaitement symétrique, comme l'illustre la Figure 7-24.

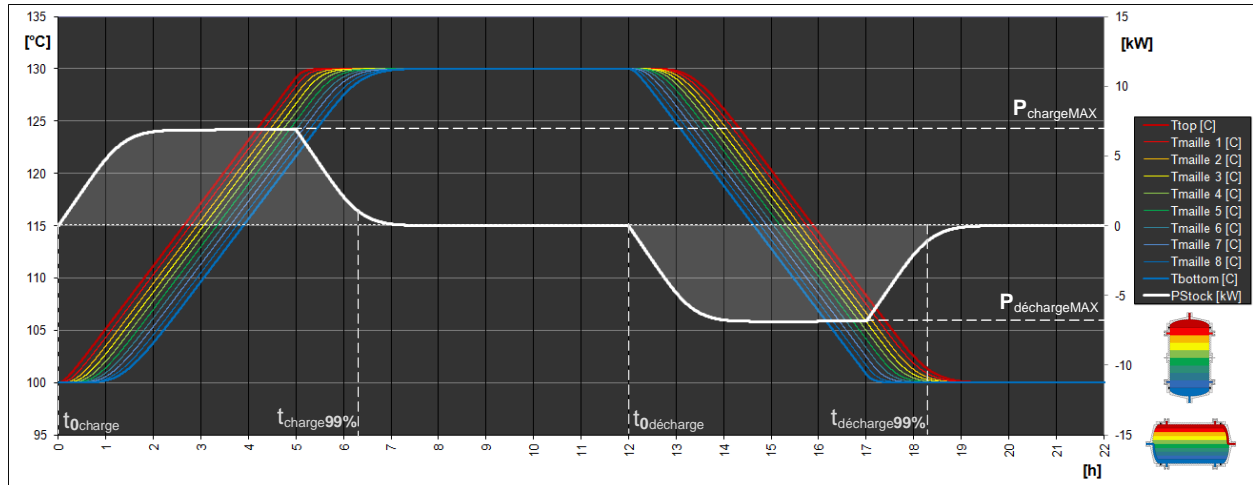


Figure 7-24 : Évolution des températures et de la puissance thermique du stock, pour une cuve de stockage d' 1 m^3 , horizontale ou verticale, contenant uniquement de l'eau sous pression

La position horizontale ou verticale de la cuve n'a pas d'influence sur l'énergie stockée ou les températures en sortie de la cuve de stockage, bien que les températures des mailles équivalentes varient quelque peu selon la position de la cuve, en raison de discrétisations volumiques différentes.

❖ Cas du stockage latent pour du $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ encapsulé dans des sphères

Les Figures 7-25 et 7-26 montrent les résultats d'une simulation identique à celle utilisée pour présenter le stockage sensible (Figure 7-24), où la cuve a été remplie par 2600 nodules de rayon interne 33 mm et rayon externe 35 mm , contenant le chlorure de magnésium hydraté.

Dans le premier cas, la cuve est disposée verticalement. À partir de 100°C , une élévation de la température du stock de 30°C permet d'emmagasiner 54 kWh , soit 57% de plus qu'avec la seule chaleur sensible de l'eau. Avec ces débits modérés, la puissance à fournir pour suivre la consigne thermique présente un maximum à $10,5 \text{ kW}$ (contre $6,9 \text{ kW}$ en sensible). Dans le second cas, d'une cuve en position horizontale, on retrouve les mêmes prédictions (cf. Tableau 7-2).

Le temps de décharge du stock est un peu plus court que celui de la charge, en raison d'une meilleure conduction de la chaleur dans la phase solide du chlorure de magnésium hydraté. La puissance thermique maximale est de $-11,6 \text{ kW}$, ce qui représente un transfert thermique 10% plus efficace lors de la décharge.

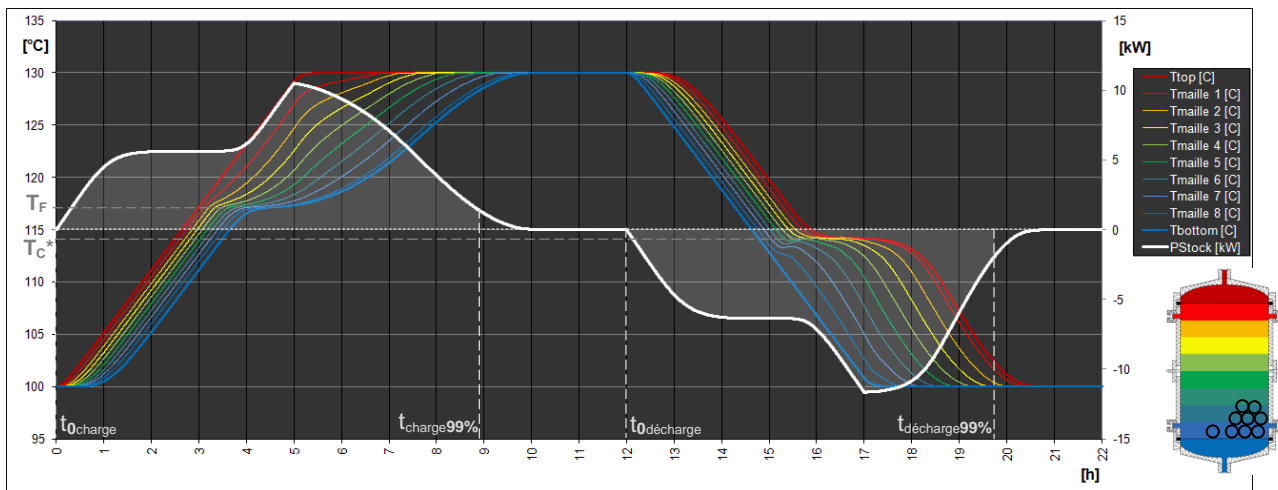


Figure 7-25 : Évolution des températures et de la puissance thermique du stock, pour une cuve de stockage d'1m³ verticale, contenant 561,8 kg de MgCl₂.6H₂O encapsulé dans des sphères et de l'eau sous pression

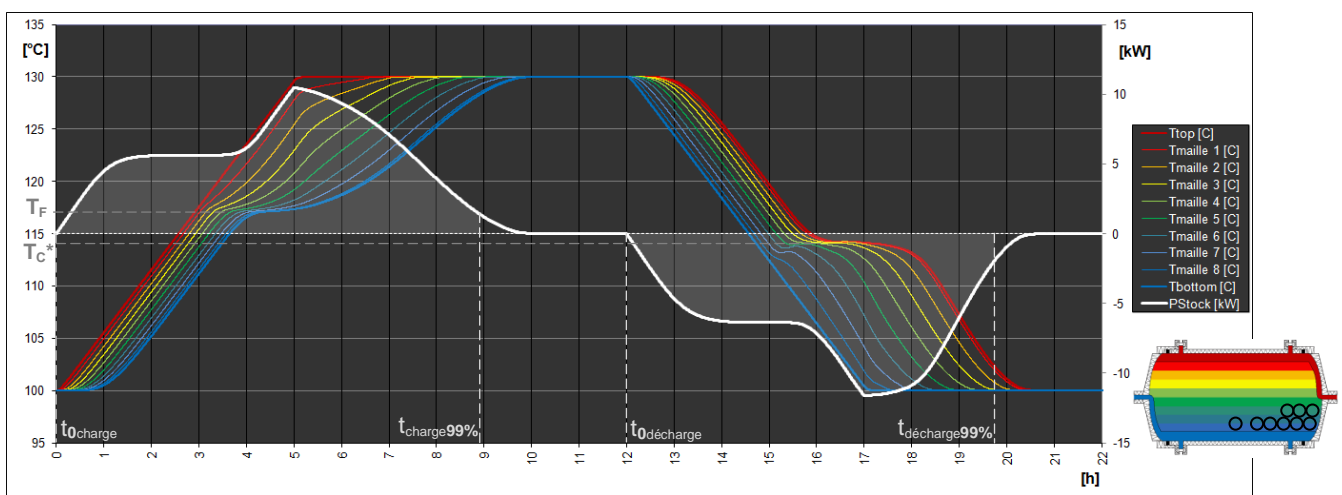


Figure 7-26 : Évolution des températures et de la puissance thermique du stock, pour une cuve de stockage d'1m³ horizontale, contenant 561,8 kg de MgCl₂.6H₂O encapsulé dans des sphères et de l'eau sous pression

Nodules sphériques		Consigne	Stockage Latent	Vertical	Horizontal	Sensible
Nombre	2600	Rampes 6 °C/min	Énergie stockée	54,0 kWh	54,0 kWh	34,4 kWh
Diamètre	70,0 mm	Tmax 130 °C	Pcharge _{MAX}	10,5 kW	10,5 kW	6,9 kW
Épaisseur	2,0 mm	Tmin 100 °C	tcharge _{99%}	8 h 55 min	8 h 55 min	6 h 20 min
h	120 W.m ⁻² .K ⁻¹	Débit 0,72 m ³ /h	Énergie déstockée	-53,8 kWh	-53,9 kWh	-34,4 kWh
			Pdécharge _{MAX}	-11,7 kW	-11,6 kW	-6,9 kW
			tdécharge _{99%}	7 h 46 min	7 h 45 min	6 h 20 min

Tableau 7-2 : Comparaison des configurations pour 561,8 kg de MgCl₂.6H₂O encapsulé dans des sphères

❖ Cas du stockage latent pour du MgCl₂.6H₂O encapsulé dans des cylindres

Un empilement ordonné de cylindres étant plus compact que celui de sphères, il est possible pour un même volume de contenir près d'1/3 de masse de MCP supplémentaire. Le second avantage de la géométrie cylindrique est, à volume constant, le nombre plus faible de nodules à fabriquer. L'inconvénient peut être une diminution du coefficient d'échange fluide/nodules, particulièrement si l'écoulement du fluide est parallèle à l'axe des tubes (écoulement vertical le long de tubes verticaux).

Pour les simulations présentées par les Figures 7-27 et 7-28, ont été considérés des cylindres en DN50¹ et 1,10 m de longueur, afin de tenir compte de l'espace nécessaire pour les diffuseurs dans la configuration verticale. 191 cylindres remplissent la section de la cuve, si l'on tient compte de l'espace occupé par les diffuseurs dans la configuration horizontale.

La masse plus importante de MCP dans la cuve conduit à une énergie stockée plus importante et à des temps de charge plus longs que pour l'encapsulation sphérique (cf. Tableau 7-3). Contrairement aux sphères, on observe pour les cylindres des comportements différents lors de la cristallisation, selon la position de la cuve.

En effet, dans la cuve horizontale, les nodules cylindriques cristallisent à des instants différents, au fur et à mesure que la température affectée à leur maille diminue. En conséquence, la température à la sortie du stock (T_{top} , lors de la décharge) ne dépasse pas la température la plus probable de cristallisation des nodules (Figure 7-27).

Dans la cuve verticale, les nodules cristallisent à peu près tous au même moment, dans la partie basse de la cuve, plus froide. La croissance des cristaux s'effectue ensuite le long des parois du cylindre, et dépend de l'évolution du gradient thermique vertical. Avec ce débit modéré, on observe que la température en sortie du stockage se stabilise un instant à la température de fusion du MCP, et non plus à sa température la plus probable de cristallisation, comme dans les autres configurations (Figure 7-28).

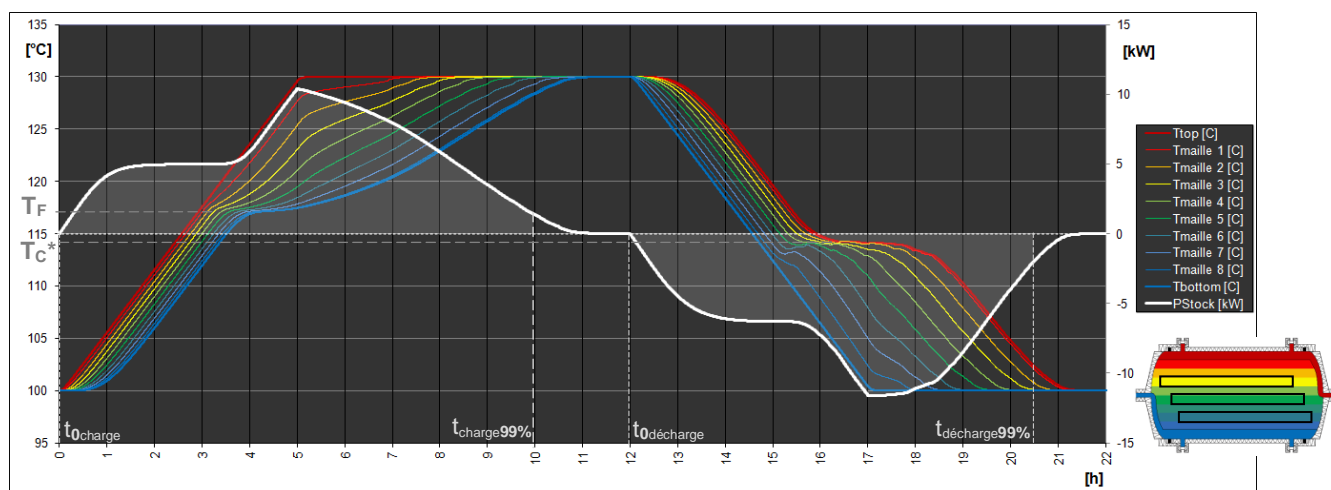


Figure 7-27 : Évolution des températures et de la puissance thermique du stock, pour une cuve de stockage de 1m³ horizontale, contenant 750,8 kg de MgCl₂.6H₂O encapsulé dans des cylindres et de l'eau sous pression

Nodules DN50		Consigne		Stockage Latent	Horizontal	Vertical	Sensible
Nombre	191	Rampes	6 °C/min	Énergie stockée	58,7 kWh	59,1 kWh	34,4 kWh
Diamètre	60,3 mm	Tmax	130 °C	Pcharge _{MAX}	10,4 kW	10,5 kW	6,9 kW
Épaisseur	2,0 mm	Tmin	100 °C	tcharge _{99%}	10 h 1 min	10 h 6 min	6 h 20 min
Longueur	1,1 m	Débit	0,72 m ³ /h	Énergie déstockée	-60,1 kWh	-60,6 kWh	-34,4 kWh
h _{Horizont.} 120 W.m ⁻² .K ⁻¹				Pdécharge _{MAX}	-11,7 kW	-13,2 kW	-6,9 kW
h _{Vertic.} 80 W.m ⁻² .K ⁻¹				tdécharge _{99%}	8 h 32 min	8 h 15 min	6 h 20 min

Tableau 7-3 : Comparaison des configurations pour 750,8 kg de MgCl₂.6H₂O encapsulé dans des cylindres

¹ Diamètre Nominal défini par les normes EN 805 et ISO 6708:1995

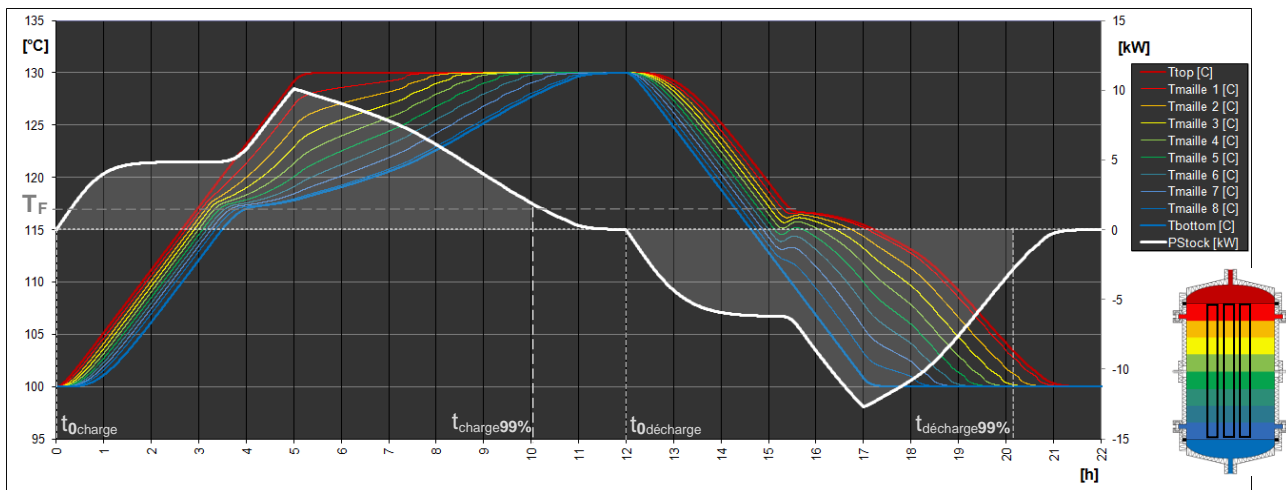


Figure 7-28 : Évolution des températures et de la puissance thermique du stock, pour une cuve de stockage d'1m³ verticale, contenant 750,8 kg de MgCl₂.6H₂O encapsulé dans des cylindres et de l'eau sous pression

Le Tableau 7-3 montre que, pour une consigne de charge et de décharge symétrique, une énergie plus importante lors du déstockage que lors du stockage a été calculée. Ceci est la conséquence de la différence de chaleur spécifique des phases solide et liquide du MCP. En effet, lors de la charge, l'énergie est stockée sous forme de chaleur sensible *dans le solide* sur un ΔT de 17°C, avant d'être stockée principalement sous forme de chaleur latente pendant la fusion. *A contrario* lors de la décharge, l'énergie est restituée sous forme de chaleur sensible *dans le liquide* sur un ΔT de 16°C avant cristallisation et restitution de la chaleur latente. La chaleur spécifique du MCP est plus importante lorsqu'il est sous forme liquide et le fluide caloporteur doit extraire plus d'énergie pour le refroidir à la même vitesse que le solide.

En réalité, lorsque l'on mesure la chaleur latente restituée par la cristallisation d'un MCP, celle-ci est plus faible que la chaleur latente absorbée par la fusion. Cet écart provient en partie de cette différence de chaleur sensible des phases solides et liquide.

Il est possible de tenir compte de cet effet dans le modèle ; pour cela, il suffit de diminuer la valeur de la chaleur latente lors de la cristallisation d'un certain rapport. Ce rapport pourra être déterminé expérimentalement, ou estimé à partir des propriétés du MCP et de son évolution en température.

❖ Cas du stockage latent pour de l'Erythritol encapsulé dans des cylindres

Les résultats précédents ont montré que la croissance cristalline de la phase solide peut-être contrôlée par le gradient thermique lorsque les cylindres de MCP sont disposés verticalement dans la cuve. Ceci est particulièrement intéressant pour les matériaux présentant une forte surfusion ; l'érythritol est utilisé pour illustrer cette affirmation.

Pour les simulations présentées par les Figures 7-29 et 7-30, la cuve est positionnée horizontalement. Son comportement est donc semblable à celui observé avec des nodules sphériques.

Compte tenu de l'importante chaleur latente de fusion de l'érythritol, le débit a été augmenté (2,88 m³/h) pour apporter une puissance thermique plus importante lors de la fusion du MCP et réduire les temps de charge.

À partir de 100°C et pour une élévation de la température de 30°C, l'énergie stockée est, dans cette configuration, de 85,8 kWh (soit 149% de plus que l'énergie stockée par le même volume d'eau). Après avoir entièrement fondu l'érythritol dans les tubes, on refroidit la cuve jusqu'à 100°C. Le MCP reste dans un état surfondu et l'énergie restituée n'est plus que de 31,4 kWh ; elle correspond à l'énergie sensible de l'érythritol liquide (Figure 7-29 et Tableau 7-4).

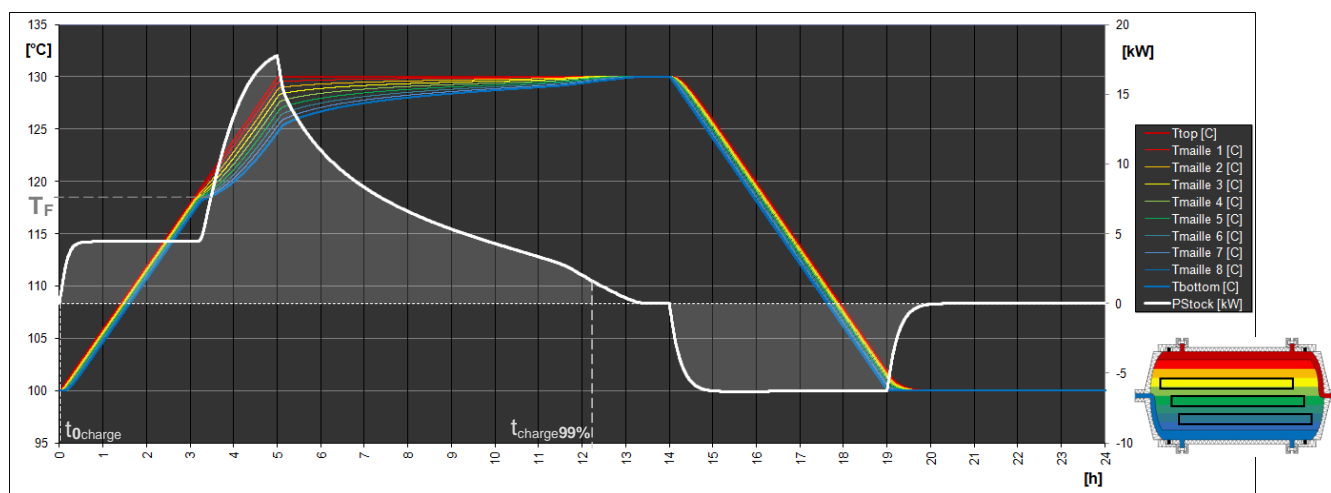


Figure 7-29 : Évolution des températures et de la puissance thermique du stock, pour une cuve de stockage d'1m³ horizontale, contenant 668,0 kg d'Erythritol encapsulé dans des cylindres et de l'eau sous pression, lors d'une charge complète à 130°C suivie d'une décharge jusqu'à 100°C

Nodules DN50		Consigne		Stockage Latent	Horizontal	Sensible
Nombre	191	Rampes	6 °C/min	Énergie stockée	85,8 kWh	34,4 kWh
Diamètre	60,3 mm	Tmax	130 °C	Pcharge _{MAX}	17,8 kW	6,9 kW
Épaisseur	2,0 mm	Tmin	100 °C	tcharge _{99%}	12 h 13 min	5 h 12 min
Longueur	1,1 m	Débit	2,88 m ³ /h	Énergie déstockée	-31,4 kWh	-34,4 kWh
h	120 W.m ⁻² .K ⁻¹			Pdécharge _{MAX}	-6,3 kW	-6,9 kW
				tdécharge _{99%}	5 h 21 min	5 h 12 min

Tableau 7-4 : Performances de la cuve horizontale contenant 668,0 kg d'Erythritol encapsulé dans des cylindres, lors d'une charge complète du stockage

Pour récupérer l'énergie latente, il aurait fallu refroidir les nodules au moins jusqu'à leur température la plus probable de cristallisation. C'est précisément ce qui est réalisé pour la simulation présentée par la Figure 7-30.

En refroidissant davantage la cuve qui contient l'érythritol surfondu, on finit par observer la cristallisation aléatoire des différents nodules. Celle-ci est gouvernée par les paramètres A et B de la fonction de germination, présentés dans le Tableau 7-1. Ces paramètres pourront éventuellement être adaptés à la probabilité de cristallisation du MCP dans des cylindres plus longs que ceux du calorimètre XL, ou d'une autre nature que l'aluminium. Pour cela, des mesures systématiques de la température de cristallisation des nodules devront être effectués, si possible pour différentes vitesses de refroidissement.

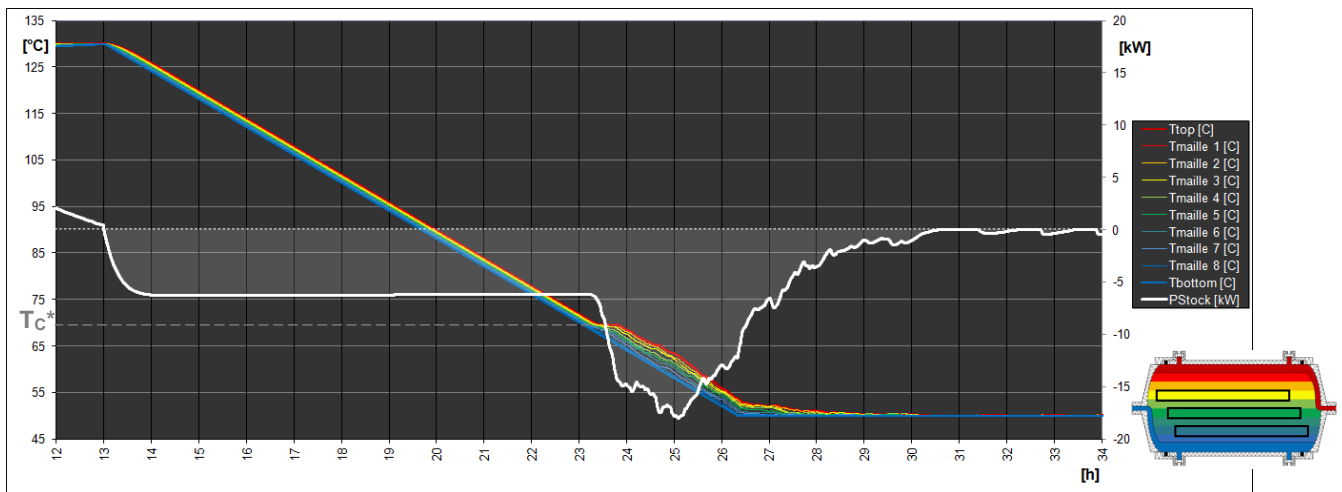


Figure 7-30 : Évolution des températures et de la puissance thermique du stock, pour une cuve de stockage d'1m³ horizontale, contenant 668,0 kg d'Erythritol encapsulé dans des cylindres et de l'eau sous pression, lors d'une charge complète à 130°C suivie d'une décharge jusqu'à 50°C

La simulation présentée par la Figure 7-31 reprend exactement les mêmes paramètres, mais avec une cuve et des cylindres verticaux. Le stock est déchargé après une charge complète et l'érythritol reste en surfusion dans les nœuds sur près de 50°C.

Mais lorsque la cristallisation d'un nœud s'amorce dans la partie la plus froide de la cuve, elle s'étend aux mailles supérieures par croissance le long des parois. La puissance transmise au fluide de la cuve au moment de la cristallisation est doublée et la décharge de l'énergie est plus rapide. Ce fonctionnement ne réduit pas le degré de surfusion du MCP et n'est pas des plus adaptés pour la génération électrique au moyen d'un cycle thermodynamique (baisse importante du rendement de conversion).

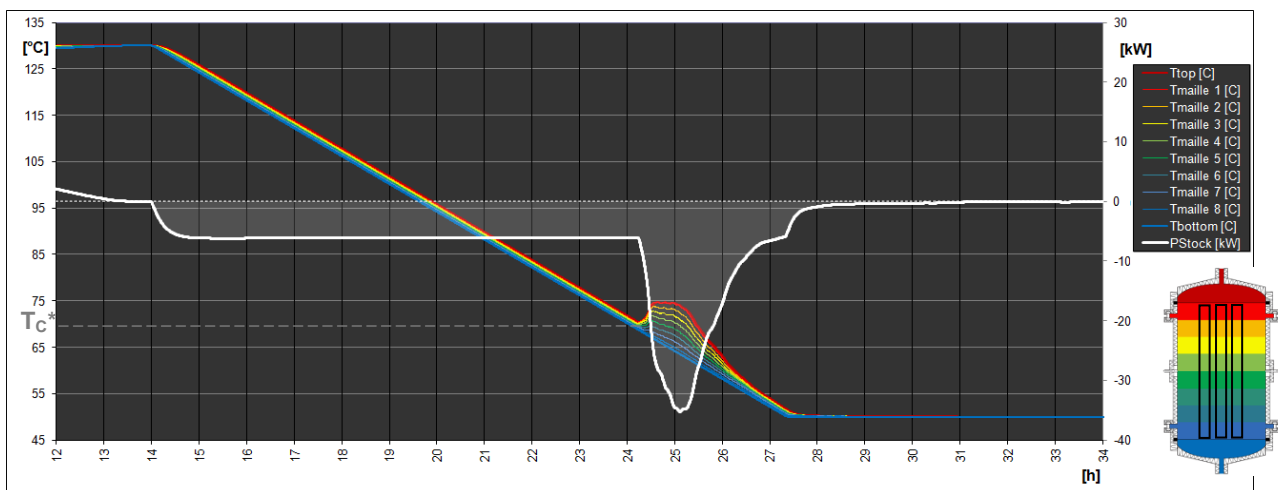


Figure 7-31 : Évolution des températures et de la puissance thermique du stock, pour une cuve de stockage d'1m³ verticale, contenant 668,0 kg d'Erythritol encapsulé dans des cylindres et de l'eau sous pression, lors d'une charge complète à 130°C suivie d'une décharge jusqu'à 50°C

Cependant, si l'on parvient à conserver dans le fond des cylindres verticaux une fraction de MCP solide, la cristallisation et la restitution de l'énergie emmagasinée peuvent se produire sans surfusion, à la température de fusion du matériau.

Il suffit pour cela d'interrompre la phase de charge avant que le MCP ne soit entièrement liquide, pour conserver un bloc solide au fond de chacun des nœuds.

Pour la simulation de la Figure 7-32, la consigne est restée identique, mais le débit entrant ou sortant de la cuve est diminué d'un facteur 4, ce qui diminue la puissance thermique, et augmente les temps de charge et de décharge. De cette façon, la phase de décharge est amorcée alors que la charge n'était effectuée qu'à 94% et on retrouve les conditions de simulations du $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cf. Figures 7-25 à 7-28).

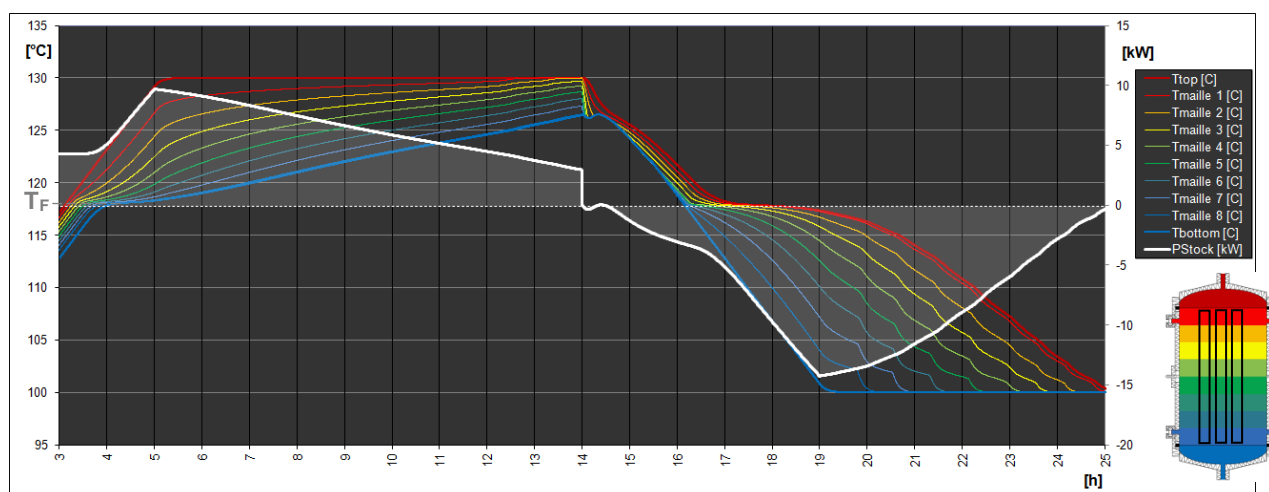


Figure 7-32 : Évolution des températures et de la puissance thermique du stock, pour une cuve de stockage d' 1m^3 verticale, contenant 668,0 kg d'Erythritol encapsulé dans des cylindres et de l'eau sous pression, lors d'une charge incomplète à 130°C suivie d'une décharge jusqu'à 100°C

En conservant dans les mailles les plus froides de la cuve de l'érythritol à l'état solide dans les nodules, on supprime la surfusion du MCP au refroidissement. On récupère ainsi, en l'absence de pertes thermiques, 77,2 kWh sur les 80,7 kWh stockés au chauffage. La puissance thermique au moment du déstockage atteignant jusqu'à 14,3 kW avec un débit modéré de $0,72\text{ m}^3/\text{h}$ (cf. Tableau 7-5).

Cette solution permet de stocker près de 35% d'énergie de plus qu'avec les mêmes cylindres remplis de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, fonctionnant en charge complète (cf. Tableau 7-3). En position horizontale, une cuve fonctionnant en charge incomplète ne pourra restituer que la chaleur latente des nodules n'ayant pas fondu entièrement, c'est-à-dire ceux des mailles inférieures de la cuve.

Nodules DN50	Consigne	Stockage Latent	Vertical	Sensible
Nombre 191	Rampes 6 $^\circ\text{C}/\text{min}$	Énergie stockée	80,7 kWh	34,4 kWh
Diamètre 60,3 mm	Tmax 130 $^\circ\text{C}$	Pcharge _{MAX}	9,7 kW	6,9 kW
Épaisseur 2,0 mm	Tmin 100 $^\circ\text{C}$	tcharge _{99%}	>14 h	6 h 20 min
Longueur 1,1 m	Débit 0,72 m^3/h	Énergie stockée	-77,2 kWh	-34,4 kWh
h 120 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$		Pdécharge _{MAX}	-14,3 kW	-6,9 kW
		tdécharge _{99%}	10 h 27 min	6 h 20 min

Tableau 7-5 : Performances de la cuve verticale contenant 668,0 kg d'Erythritol encapsulé dans des cylindres, lors d'une charge partielle du stockage (92%)

VII.6. Améliorations futures du modèle

Le modèle présenté dans ce chapitre peut d'ores et déjà être intégré au simulateur numérique développé par SAED, pour prédire les performances de centrales solaires thermodynamiques. Cet outil permet d'étudier différentes solutions de stockage thermique, de réaliser leur dimensionnement pour une application donnée et d'évaluer leur impact sur le coût du kWh stocké ou sur le coût global du kWh électrique produit.

Le prototype de cuve de stockage du Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour est en phase de modification pour pouvoir fonctionner dans une gamme de température plus élevée. Des partenaires industriels de SAED ont été contactés pour prendre en charge la fabrication de nodules de MCP cylindriques, aux dimensions proches de ceux utilisés pour les prédictions numériques (DN50 de longueur 1,10 m). Le dispositif final permettra de valider expérimentalement le modèle ou d'ajuster certains paramètres essentiels du transfert thermique.

La cinétique du transfert d'énergie entre le fluide caloporteur et les nodules de MCP dépend particulièrement des dimensions de l'installation (géométrie, taille et disposition des nodules) et de la nature des écoulements à l'intérieur de la cuve. Le coefficient h de transfert convectif entre le fluide et les nodules devra être particulièrement étudié.

Lors de la fusion des MCP, des mouvements convectifs peuvent prendre naissance dans la phase liquide en formation, sous l'effet du gradient thermique. Cette convection qui améliore les échanges à l'intérieur du nodule est pour l'instant négligée par le modèle. Elle est probablement en cause dans les différences observées entre les résultats de la simulation numérique et du calorimètre XL pour l'érythritol (cf. VII.5.1).

Dans la configuration « cuve verticale et nodules cylindriques », les tubes sont parallèles au sens du gradient thermique, ce qui conduit certainement à une convection non négligeable dans la phase liquide, que le modèle devra prendre en considérations.

Les propriétés thermiques des MCP influencent directement les résultats des simulations numériques. Il conviendra donc de déterminer précisément les conductivités et chaleurs spécifiques solide et liquide des échantillons de MCP utilisés pour remplir les nodules du prototype, si possible en fonction de la variable température.

Enfin, les pertes thermiques à travers les parois de la cuve ont été modélisées, mais c'est à l'utilisateur de renseigner la valeur du coefficient de pertes h_m , lorsqu'il est connu. Celui-ci peut être calculé par le modèle en fonction de l'épaisseur de l'isolation autour de la cuve, et de sa conductivité thermique. Ce coefficient influe directement sur le mode « *stand-by* » de conservation de l'énergie. Il peut être déterminé expérimentalement en mesurant la constante de temps d'autodécharge du système.

Bibliographie du Chapitre VII

- [1] BEDECARRATS J.-P. Étude des transformations des matériaux à changements de phases encapsulés destinés au stockage du froid. *Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour*. (1993)
- [2] FALCON B. Étude expérimentale et modélisation d'une cuve de stockage du froid par utilisation de matériaux à changement de phase encapsulés. *Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour*. (1995)
- [3] DUMAS J.-P. Stockage du froid par chaleur latente. *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie énergétique*. BE 9 775. (2002)
- [4] BEDECARRATS J.-P., CASTAING-LASVIGNOTTES J., STRUB F., DUMAS J.-P. Study of a phase change energy storage using spherical capsules. Part II: Numerical modelling. *Energy Conversion and Management* 50: 2537-2546. (2009)
- [5] NEWTON B.J., SCHMID M., MITCHELL J.W., BECKMAN W.A. Storage tank models. *Solar Engineering Vol. 2*: 1111-1116. (1995)
- [6] CABEZA L.F., CASTELL A., BARRENECHE C., DE GRACIA A., FERNÁNDEZ A.I. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15: 1675-1695. (2011)
- [7] KAKIUCHI H., YAMAZAKI M., YABE M., CHIHARA S., TERUNUMA Y., SAKATA Y., USAMI T. A study of erythritol as phase change material. *IEA Annex 10 – PCMs and Chemical Reactions for Thermal Energy Storage 2nd Workshop, November 11-13, Sofia, Bulgaria*. (1998)
- [8] TAMME R., BAUER T., BUSCHLE J., LAING D., MÜLLER-STEINHAGEN H., STEINMANN W.D. Latent heat storage above 120°C for applications in the industrial process heat sector and solar power generation. *International Journal of Energy Research* 32: 264-271. (2008)

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le premier critère de choix du matériau de stockage, imposé par l'application héliothermodynamique, est l'intervalle de température de fonctionnement (70 - 140°C). L'étude bibliographique préliminaire a permis de recenser 99 matériaux possédant un changement de phase dans cet intervalle. La définition de critères énergétiques, environnementaux et économiques a conduit à *une première sélection de 20 MCP de natures diverses* possédant un changement de phase entre 85 et 135°C (19 fusions et 1 transformation solide-solide).

Ces matériaux ont été analysés au moyen d'un calorimètre différentiel à balayage, afin de déterminer leur enthalpie de transformation, de vérifier la réversibilité du changement de phase ainsi que leur stabilité chimique au cours des cycles successifs de chauffages et refroidissements.

Sur des critères d'applicabilité industrielle de stockage thermique, cette première étude a permis d'écarter 7 de ces matériaux, dont :

- l'acide oxalique dihydrate (T_F 100°C) et le chlorure de lithium monohydrate (T_F 98°C), qui se décomposent rapidement au cours des cycles sans restitution possible de l'énergie en un temps suffisamment court ;
- des hydrates salins à base de sulfates : d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$; T_F 88°C), d'aluminium potassium ($AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; T_F 91°C), d'aluminium ammonium ($AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; T_F 95°C) et de potassium chrome ($CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; T_F 89°C), dont la réaction péritectique au refroidissement est trop lente pour l'application envisagée.
- la tromethamine (T_{S-S} 135°C), qui peut se décomposer si elle est chauffée au-delà de son point de fusion et qui reste un matériau peu disponible à une grande échelle.

Parmi les 13 matériaux restants, on distingue :

- deux mélanges eutectiques à base de nitrates, qui ont fait l'objet d'études calorimétriques spécifiques, permettant de définir leurs compositions massiques respectives : ternaire : 30% $LiNO_3$ -52% KNO_3 -18% $NaNO_3$
binaire : 34% $LiNO_3$ -66% KNO_3 ;
- cinq sels hydratés ;
- six matériaux organiques, dont trois polyols qui présentent, au refroidissement, des degrés de surfusion beaucoup plus importants que les autres MCP : le xylitol, le sorbitol, et l'érythritol.

Afin d'étudier la cinétique de cristallisation des MCP dans des conditions d'encapsulation et de transferts thermiques proches de ceux attendus dans une enceinte industrielle, un calorimètre spécifique utilisant des cellules de plus d'un demi litre a été conçu, réalisé et testé. Le dispositif de mesures, jugé pertinent, a fait l'objet d'un dépôt de brevet par l'USTV.

Certains MCP, parmi ceux étudiés précédemment, ont pu être obtenus en quantité suffisante auprès de fournisseurs de produits chimiques industriels ; des essais ont alors été réalisés pour déterminer la température de cristallisation des matériaux ainsi conditionnés.

À l'exception de l'eutectique ternaire de nitrates, qui cristallise à sa température de fusion, tous les MCP présentent un certain degré de surfusion. Pour des matériaux inorganiques comme le binaire de nitrates ou les hydrates de chlorure de magnésium et d'hydroxyde de strontium, cette surfusion n'est que de quelques degrés (de 3°C à une dizaine de degrés). Une utilisation de ces MCP dans des capsules de quelques cm³ immergées dans une cuve de stockage de plusieurs m³ est tout à fait envisageable.

Les autres matériaux, refroidis dans des conditions identiques, ont en revanche présenté des retards à la cristallisation plus importants. C'est le cas de l'acide succinique anhydride, qui fond autour de 119°C mais ne cristallise qu'entre 100 et 110°C. Même dans le calorimètre spécifique, qui offre pourtant par le volume des cellules une plus grande probabilité de germination, le xylitol et le sorbitol ne cristallisent pas au cours d'un refroidissement à vitesse contrôlée. Ces deux polyols ont été exclus de toute utilisation pour le stockage de l'énergie thermique.

L'érythritol, qui appartient à cette même famille de matériaux, a fait l'objet d'une étude plus approfondie, du fait de sa grande densité de stockage qui dépasse celle de nombreux sels fondus (plus de 120 kWh par m³ de liquide). Ce MCP présente également l'avantage d'être non toxique et non polluant.

Lorsqu'il est entièrement fondu, l'érythritol peut rester en surfusion sur plus de 50°C et a, de plus, tendance à se décomposer lorsqu'il est maintenu à l'état liquide en présence d'oxygène. Une catalyse de cette réaction a été observée lors d'essais d'agents nucléants acides. Malgré ces inconvénients, il semble que ce MCP pourrait être utilisé comme milieu de stockage de l'énergie thermique, à condition de prévoir une géométrie de l'échangeur adaptée (par exemple au moyen de nodules cylindriques verticaux, dans le sens du gradient de température).

Finalement, les différents essais calorimétriques ont permis de recenser *11 matériaux adaptés au stockage de l'énergie thermique dans la gamme de température 85 - 135°C*. La Figure C présente la variation d'enthalpie volumique de ces matériaux pour une vitesse de chauffage lente, proche de l'équilibre thermodynamique (0,1°C/min).

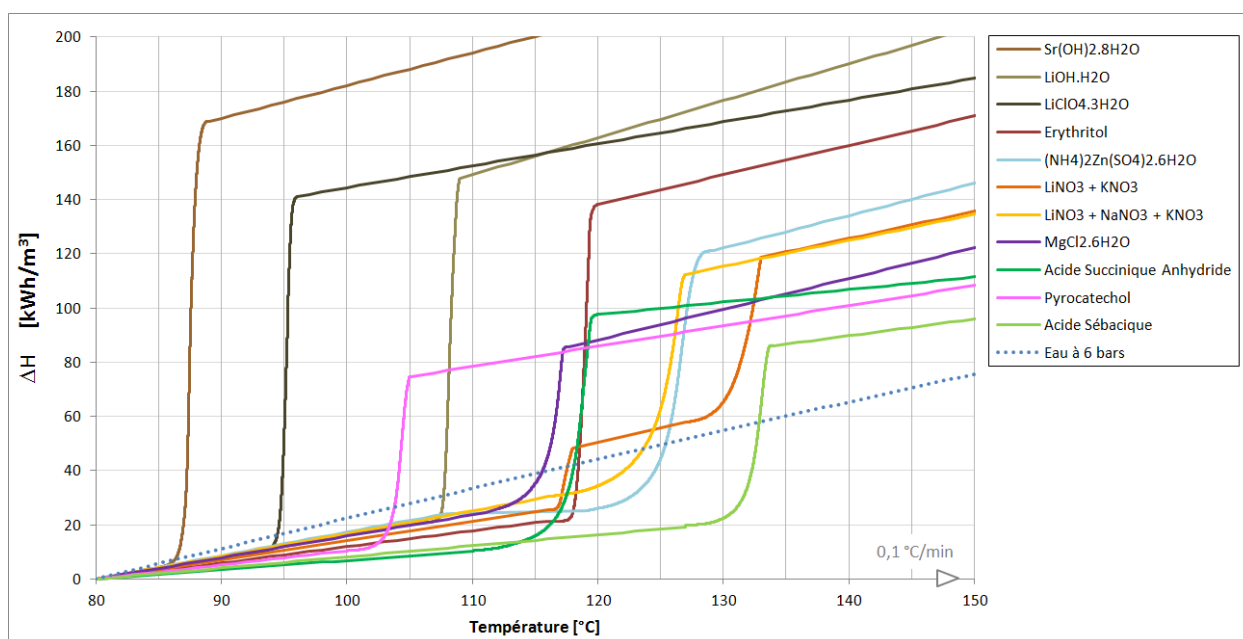


Figure C : Variation d'enthalpie volumique des MCP ayant montré un comportement adapté au stockage thermique, en comparaison avec celle de l'eau sous pression, lors d'un chauffage à 0,1°C/min

Les données d'enthalpies de transformation, de chaleurs spécifiques ainsi que les densités des MCP sont récapitulées dans le Tableau C, dont la Figure C précédente n'est que la représentation graphique.

Nom	Formule	T fusion [°C]	Chaleur Latente [kJ/kg]	Cp Solide [kJ/(kg.K)]	Cp Liquide [kJ/(kg.K)]	ρ Solide [kg/m³]	ρ Liquide [kg/m³]
Organiques							
Acide Sébacique	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	131 - 133	243	1,219 90-110°C	2,176 145-160°C	1560	1537*
Acide Succinique Anhydride	C ₄ H ₄ O ₃	118 - 121	189	0,793 80-100°C	1,083 140-160°C	1209	1031*
Erythritol	C ₄ H ₁₀ O ₄	117 - 119	338	1,444 85-105°C	3,028 140-160°C	1480	1290
Pyrocatechol	C ₆ H ₆ O ₂	102 - 104	214	1,398 80-90°C	2,330 120-140°C	1344	1155*
Sels hydrates							
Sulfate de Zinc Ammonium	(NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ .6H ₂ O	123 - 128	222	1,614 80-100°C	2,633 140-160°C	1931	1640**
Chlorure de Magnésium	MgCl ₂ .6H ₂ O	115 - 117	166	1,814 80-100°C	2,816 135-155°C	1570	1450
Hydroxyde de Lithium	LiOH.H ₂ O	108 - 109	378	1,924 80-100°C	3,832 130-150°C	1510	1280**
Perchlorate de Lithium	LiClO ₄ .3H ₂ O	95 - 96	311	1,545 80-90°C	1,866 120-140°C	1840	1560**
Hydroxyde de Strontium	Sr(OH) ₂ .8H ₂ O	86 - 88	369	1,633 75-80°C	2,701 110-130°C	1510	1280**
Eutectiques							
30%LiNO ₃ - 52%KNO ₃ - 18% NaNO ₃		117 > 135	165	1,363 85-105°C	1,724 140-160°C	2217	2010
34%LiNO ₃ - 66%KNO ₃		119 - 121	176	1,158 80-100°C	1,803 145-160°C	2199	2000

Tableau C : Gamme de température de fusion, chaleur latente et chaleurs sensibles des MCP retenus

* Calcul à partir des tables de Yaws C.L: Chemical properties handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals. The McGraw-Hill Companies, Inc. New York. (1999)

** Non-commu: Considération d'une expansion de 15% lors du changement de phase.

Les chaleurs latentes et températures de fusion ont été mesurées par DSC, lors d'essais réalisés à 2°C/min. La détermination des chaleurs spécifiques solide et liquide des différents MCP a fait l'objet d'une campagne de mesures particulière, réalisée au moyen de la DSC, et présentée en Annexe F. Enfin, les masses volumiques des différentes phases sont principalement issues de la littérature. Lorsque la densité liquide n'était pas disponible, ce qui est le cas de la plupart des sels hydratés, une expansion volumique maximale de 15% lors du changement de phase a été considérée. Une représentation de la variation d'enthalpie massique (sans prise en compte de la variation de densité du MCP) est toutefois proposée en Annexe G.

La modélisation est une étape importante du développement d'une unité de stockage. Elle permet la prédiction des performances, la comparaison de différentes solutions de matériaux et de géométries d'encapsulation, le dimensionnement pour une application donnée et l'analyse du coût final. La dernière partie de ce travail est consacrée à une telle modélisation du fonctionnement thermique d'une cuve de stockage, incluant les changements de phase des matériaux encapsulés et les échanges avec le fluide caloporteur.

Le modèle de J.-P. BEDECARRATS et B. FALCON (LaTEP - UPPA) simulant le stockage par chaleur latente du froid industriel dans des nodules sphériques a déjà été validé expérimentalement. En conservant les mêmes hypothèses, les équations de ce modèle sont adaptées à une géométrie cylindrique d'encapsulation. Ce code en langage C++, est intégré au simulateur de SAED qui prédit les performances des champs de capteurs solaires à tubes sous vide sous un climat donné. Une *boîte de dialogue* permet à l'utilisateur de sélectionner diverses options de stockage : *sensible* ou *latent* ; *cuve horizontale* ou *verticale* ; nodules de MCP *cylindriques* ou *sphériques* (Annexe H).

L'initiative prise conjointement par SAED et l'IM2NP a permis, durant ces trois années de thèse, de développer des compétences et des connaissances communes en matière de MCP, dans une gamme de température jusqu'à présent peu explorée par les chercheurs, certainement par manque d'applications industrielles directes. L'étape de sélection et d'analyses des MCP ayant permis de retenir 11 matériaux dans une gamme de températures assez large, les applications peuvent être nombreuses.

Le simulateur numérique dont est propriétaire SAED permet désormais d'étudier la rentabilité de diverses configurations, allant de la production électrique par voie solaire (champ de capteurs + stockage thermique + cycle thermodynamique), aux solutions solaires thermiques industrielles (champ de capteurs + stockage thermique).

Les perspectives scientifiques restent nombreuses, et une collaboration entre les laboratoires IM2NP (Marseille - Toulon), LaTEP (Pau) et l'industriel SAED (Valbonne) est en cours de mise en place pour les mois à venir. Cette collaboration a pour objet la validation expérimentale des configurations contenant le MCP encapsulé dans des nodules cylindriques.

Ces études permettront de valider des hypothèses du modèle, de quantifier certains coefficients d'échanges thermiques propres à cette géométrie des nodules ou de prendre en compte des effets thermiques négligés jusqu'à présent. Elle permettra également de mettre à l'épreuve du temps les matériaux de stockage (par exemple, l'érythritol) et d'évaluer leur compatibilité sur le long terme avec divers matériaux d'encapsulation (par exemple, la corrosion par le $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, chauffé régulièrement à plus de 130°C).

En parallèle à cette recherche aval, des activités complémentaires de caractérisation des divers MCP retenus sont envisagées dans les laboratoires de recherche :

- Certains des matériaux retenus après l'étude par DSC d'échantillons de grande pureté n'ont pas pu être testés sur de grands volumes et dans une pureté industrielle, faute d'échantillon. L'acide sébacique, le pyrocatechol ou les hydrates de sulfate de zinc ammonium ou perchlorate de lithium pourraient faire l'objet d'études supplémentaires, afin de définir par exemple leur degré de surfusion pour un conditionnement proche des conditions d'utilisation visées.
- Les hydroxydes hydratés de strontium ou de lithium ont montré lors des présentes études un comportement atypique : des cycles consécutifs de fusion- cristallisation entraînent une diminution de l'enthalpie de transformation. Cette constatation a été identifiée comme la conséquence de la cinétique nécessairement lente de la réaction péritectique au refroidissement. Il a été montré que pour ces matériaux qui présentent les plus grandes enthalpies volumiques rencontrées, la réaction pouvait se réaliser complètement dans un temps raisonnable pour une application pratique. Une étude plus approfondie devrait être menée dans ce sens.
- Les échantillons « commerciaux » de MCP devront, de façon générale, faire l'objet de mesures précises de leurs propriétés physicochimiques (enthalpies de transformation, chaleurs spécifiques, conductivités thermiques, densités) et cinétiques, en particulier de nucléation. Ces paramètres affineront les prévisions de la modélisation selon les matériaux utilisés.

Dans le contexte énergétique actuel, où la raréfaction des ressources d'énergies fossiles est inévitable et où les menaces environnementales sont de plus en plus perceptibles, les technologies de production électrique par voie héliothermodynamique ont indéniablement leur rôle à jouer. La puissance des centrales connectées au réseau électrique de l'Union Européenne, qui n'était que de 61 MW à la fin 2008, est passée en deux ans à 638,4 MW¹. L'Espagne, qui bénéficie d'un ensoleillement direct unique en Europe, cumule à elle seule 99% de cette puissance, exclusivement issue de centrales à concentration.

En France, l'État vient de montrer son intérêt pour le développement d'une filière industrielle solaire thermodynamique, en attribuant 1,35 milliard d'euros pour encourager le développement des technologies solaires innovantes en 2012. Ce financement est consacré au montage de démonstrateurs de recherche, de démonstrateurs préindustriels ainsi que de plateformes technologiques.

Les solutions de production thermique solaire « basse température » développées par SAED possèdent un champ d'application assuré, car elles permettent d'étendre les principes de l'énergie héliothermodynamique à des régions disposant d'un rayonnement solaire plus diffus que celui de l'Espagne. Par ailleurs, la même technologie est utilisable à des fins thermiques industrielles et permet des économies de combustible proportionnelles à l'énergie solaire captée.

Lorsque le critère écologique est superposé au critère économique, la centrale héliothermodynamique est d'une éco-rentabilité indubitable. En effet, hors stockage, les centrales « basse température » sont composées à 97% de matériaux facilement recyclables (verre, acier, aluminium, eau, etc.). On comprend alors aussi l'intérêt de recourir à des milieux de stockage éco-compatibles ou recyclables en fin de vie.

Le stockage thermique par chaleur latente devrait dans un proche futur trouver application dans la récupération et la revalorisation des très importants rejets thermiques industriels « basse température » et ainsi susciter l'intérêt des laboratoires de recherche et des industriels soucieux de proposer des solutions d'économies d'énergies.

En effet, pour de nombreux secteurs industriels, la demande de chaleur à basse et moyenne température (< 250°C) représente plus de 60% de la demande totale². La maîtrise de l'énergie est également un enjeu majeur dans le secteur de l'habitat ; dans l'Union Européenne, près de 50% de l'énergie utilisée sert à chauffer ou climatiser des bâtiments³. Dans ce contexte, le développement de procédés de stockage de l'énergie thermique à basse et moyenne température offre de nouvelles perspectives pour une gestion plus efficace de l'énergie.

¹ Eurobserv'ER – Baromètre solaire thermique et héliothermodynamique, Mai 2011.

² IEA Solar Heating and Cooling Programme – Task33 based on 33 european countries.

³ Pierre Odru et al. *Le stockage de l'énergie*. Éditions Dunod.

ANNEXES

Annexe A : Analyse thermogravimétrique de sels hydratés	229
Annexe B : Prix des différents MCP, au moment de l'étude	232
Annexe C : Recherche d'agents nucléants potentiels pour les polyols	233
Annexe D : Germination de l'érythritol par l'acide oxalique hydrazide	236
Annexe E : Essais DSC pour la construction du diagramme de phase binaire LiNO_3 - KNO_3	239
Annexe F : Mesure de la chaleur spécifique par DSC	241
Annexe G : Variation d'enthalpie massique des MCP	242
Annexe H : Paramètres d'entrée du modèle	243

Annexe A : Analyse thermogravimétrique de sels hydratés

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) est une technique qui consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié. Cette différence de température est mesurée à l'aide de deux systèmes de thermocouple en oppositions. Comme pour la DSC, les courbes obtenues présentent des pics dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de la transformation. La détermination de cette énergie repose sur la relation suivante : $\Delta H = KSM/m$ où ΔH est l'enthalpie molaire de la transformation, S la surface du pic, M la masse molaire de la substance, m sa masse, et K un coefficient d'étalonnage qui peut être déterminé par l'introduction d'un matériau « étalon » dans l'appareil de mesure.

L'enthalpie de fusion ou de transition mesurée par ATD est habituellement moins précise que celle mesurée par DSC, car elle repose sur une mesure de la température et non du flux de chaleur. En revanche, elle présente l'avantage d'être généralement couplée à une Analyse ThermoGravimétrique (ATG), qui permet de mesurer la variation de masse de l'échantillon, en fonction de la température. Ce type d'analyse est très utile pour visualiser les dégagements gazeux ou la dégradation thermique des matériaux.

Le laboratoire IM2NP de Toulon est équipé du TGA 92 16.18 de Setaram, qui est composé d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four en graphite, d'un module de pesée et de thermocouples reliés à une carte d'acquisition. L'appareil est d'une grande sensibilité puisqu'il peut détecter des variations de masse de l'ordre du μg . Les creusets utilisés pour contenir les échantillons sont en alumine, d'un volume de 100 μL .

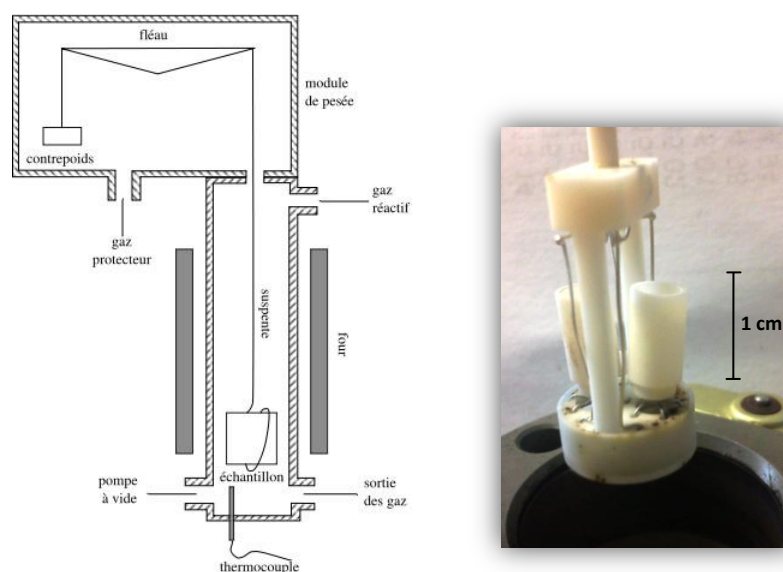


Figure A-1 : Schéma du principe d'une ATG de type Setaram TGA 92 et vue des creusets utilisés

Le dispositif est utilisé pour vérifier le taux d'hydratation des sels hydratés analysés par DSC. En effet, la 1^{ère} perte de masse observée correspond à l'évaporation de l'eau contenue dans le MCP ($\text{MH}_2\text{O} = 18,0153 \text{ g/mol}$). Les chauffages sont tous réalisés à la vitesse de 2°C/min , sous balayage d'argon.

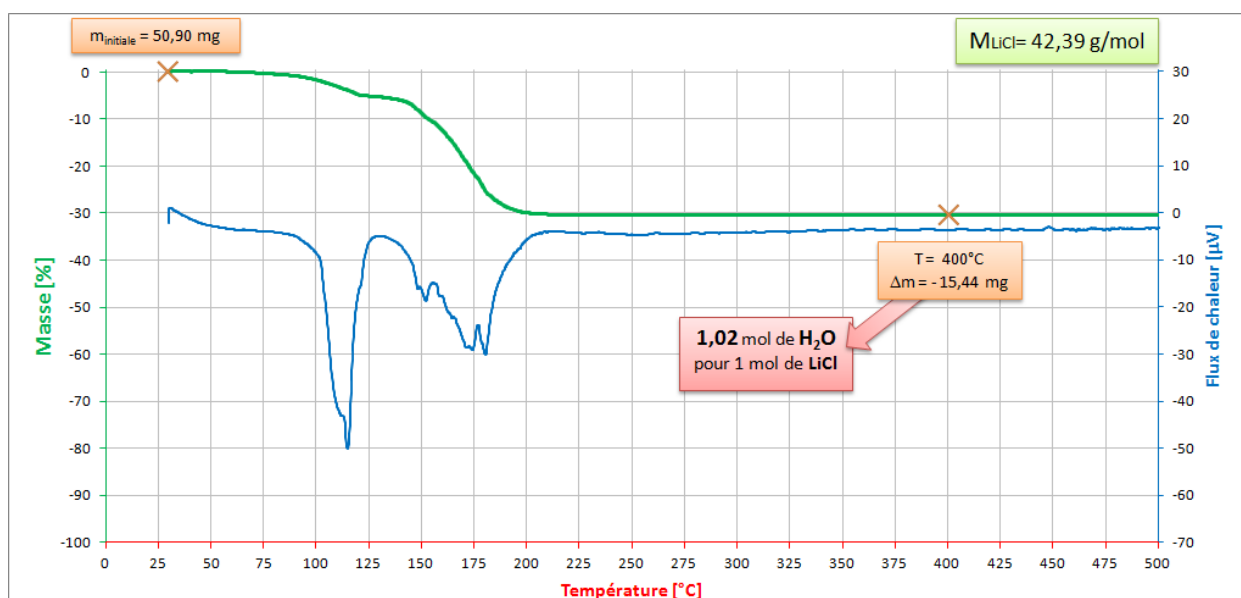


Figure A-2 : Analyse thermogravimétrique du Chlorure de Lithium hydraté

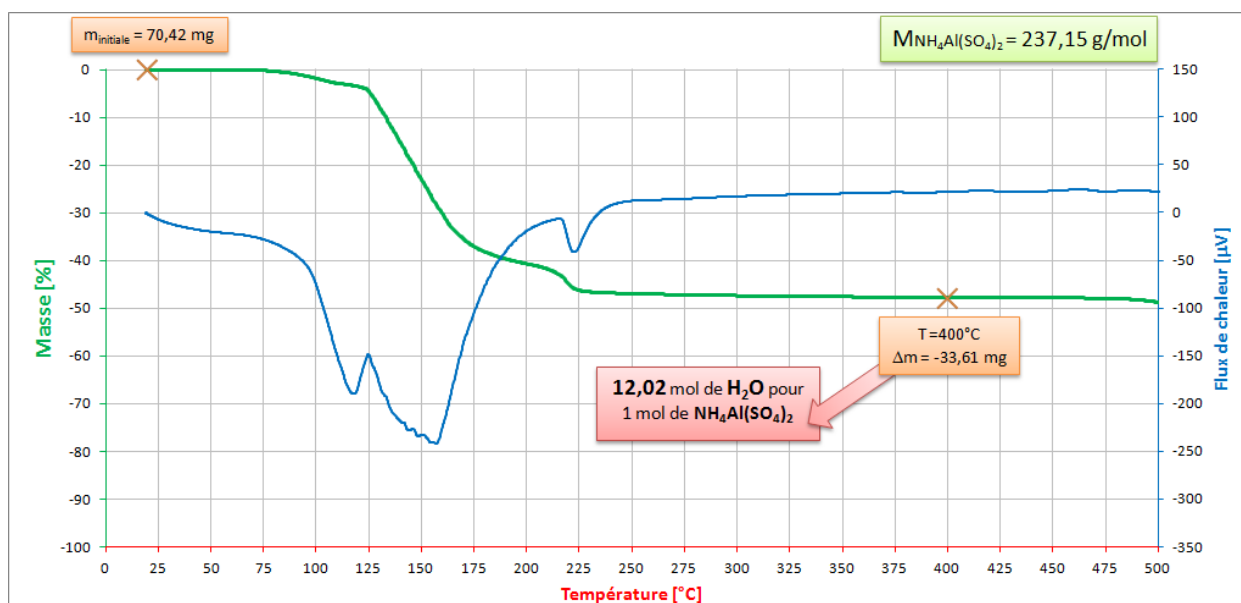


Figure A-3 : Analyse thermogravimétrique du Sulfate d'Ammonium Aluminium hydraté

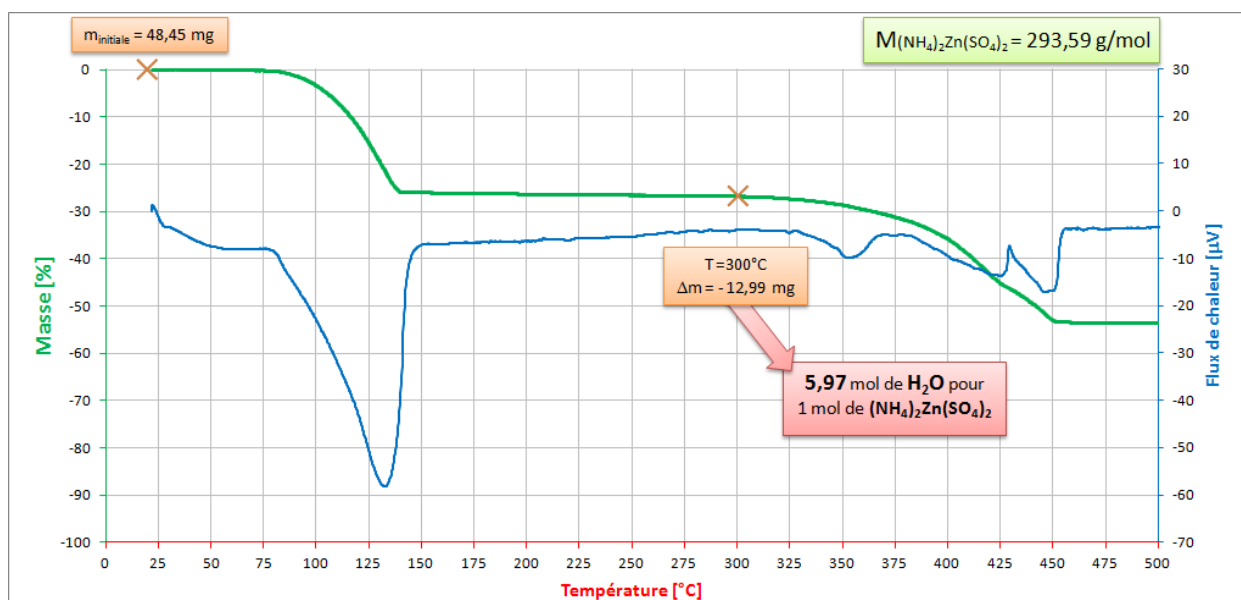


Figure A-4 : Analyse thermogravimétrique du Sulfate de Zinc Ammonium hydraté

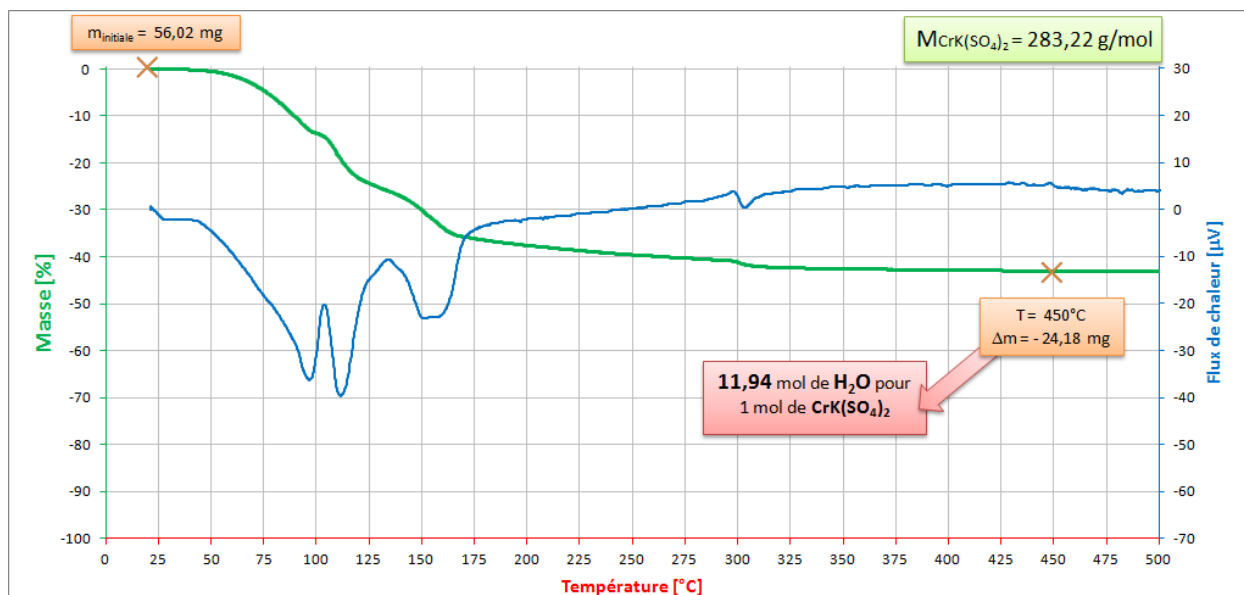


Figure A-5 : Analyse thermogravimétrique du Sulfate de Chrome Potassium hydraté

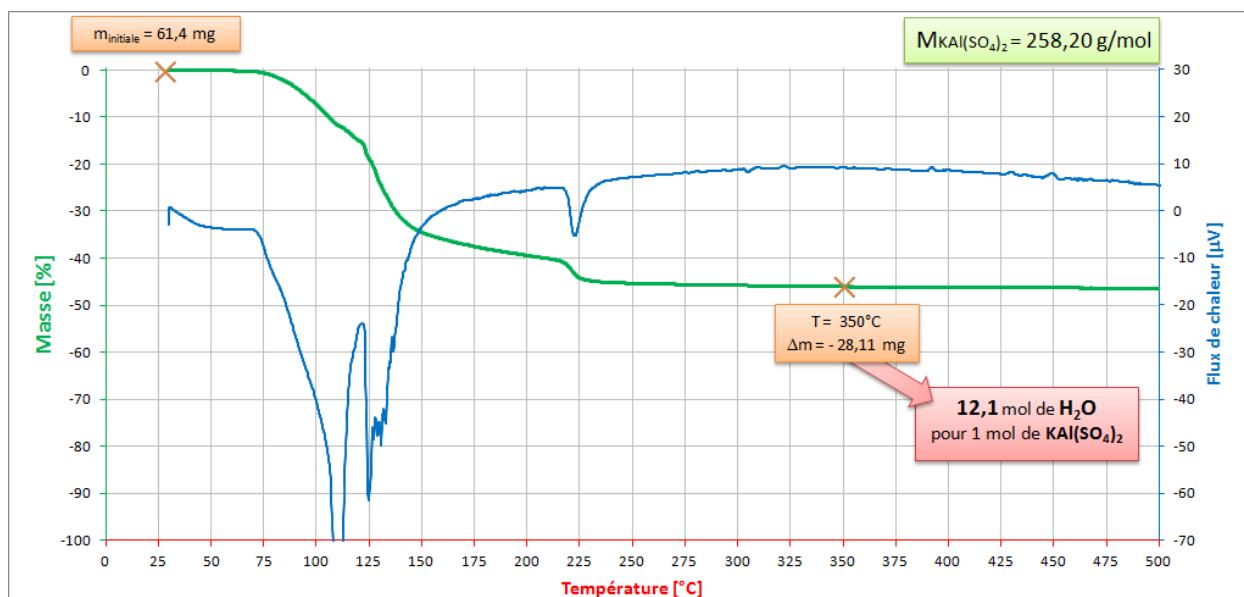


Figure A-6 : Analyse thermogravimétrique du Sulfate d'Aluminium Potassium hydraté

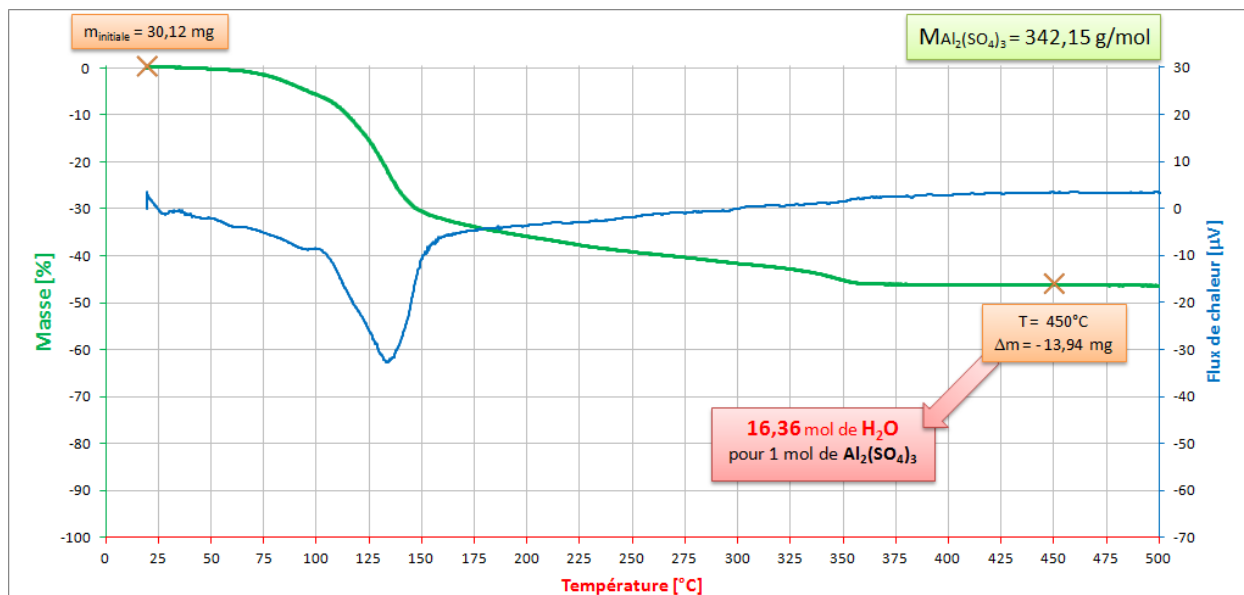


Figure A-7 : Analyse thermogravimétrique du Sulfate d'Aluminium hydraté

Annexe B : Prix des différents MCP, au moment de l'étude

Nom	Formule	T fusion [°C]	Chaleur Latente [kJ/kg]	Meilleur prix [€/kg]	Distributeur (Quantité)	Prix du kWh de stock [€/kWh]
Organiques						
Acide Sébacique	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	131 - 133	243	6,14	Univar (14T)	90,96
Acide Succinique Anhydride	C ₄ H ₄ O ₃	118 - 121	189	4,15	Univar (1,2T)	79,05
Erythritol	C ₄ H ₁₀ O ₄	117 - 119	338	6,14	Mitsubishi (10 T)	65,40
Pyrocatechol	C ₆ H ₆ O ₂	102 - 104	214	?	-	?
Sels hydratés						
Sulfate de Zinc Ammonium	(NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ .6H ₂ O	123 - 128	222	?	-	?
Chlorure de Magnésium	MgCl ₂ .6H ₂ O	115 - 117	166	0,25	CID (12T)	5,42
Hydroxyde de Lithium	LiOH.H ₂ O	108 - 109	378	5,8	Brenntag (24T)	55,24
Perchlorate de Lithium	LiClO ₄ .3H ₂ O	95 - 96	311	53	Carlo Erba (1T)	613,50
Hydroxyde de Strontium	Sr(OH) ₂ .8H ₂ O	86 - 88	369	4,6	Carlo Erba (1T)	44,88
Eutectiques						
30%LiNO ₃ - 52%KNO ₃ - 18% NaNO ₃		117 > 135	155	4,76	CID (12T)	110,55
34%LiNO ₃ - 66%KNO ₃		119 - 121	160	5,34	CID (12T)	120,15
Solide - Solide						
Tromethamine	C ₄ H ₁₁ NO ₃	130 - 135	296	30,00	Carlo Erba	364,86

Tableau B-1 : Prix des matériaux pouvant être utilisés pour le stockage de l'énergie par chaleur latente

Nom	Formule	T fusion [°C]	Chaleur Latente [kJ/kg]	Meilleur prix [€/kg]	Distributeur (Quantité)	Prix du kWh stocké [€/kWh]
Organiques						
Acide Oxalique dihydrate	C ₂ H ₂ O ₄ .2H ₂ O	98 - 101	374	0,90	Univar (12T)	8,66
Sorbitol	C ₆ H ₁₄ O ₆	93,3	174	0,93	Brenntag (12T)	19,32
Xylitol	C ₅ H ₁₂ O ₅	93 - 94	252	8,60	Carlo Erba (25kg)	122,86
Sels hydratés						
Chlorure de Lithium	LiCl.H ₂ O	94 - 98	233	9,10	Brenntag (24T)	140,60
Sulfate d'Ammonium Alum.	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	95	273	5,80	Carlo Erba (25kg)	76,48
Sulfate d'Aluminium Potassium	KAl(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	91	255	?	-	?
Sulfate de Potassium Chrome	CrK(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	82	240	?	-	?
Sulfate d'Aluminium	Al ₂ (SO ₄) ₃ .16H ₂ O	110	224	?	-	?

Tableau B-2 : Prix des matériaux ne pouvant pas être utilisés pour le stockage de l'énergie par chaleur latente

Annexe C : Recherche d'agents nucléants potentiels pour les polyols

n°	Nom	Formule	Système Cristallin	Paramètres de maille a, b, c [Å]			Angles α, β, γ [°]		
CAS 50-70-4	Xylitol	$C_5H_{12}O_5$	ortho	8,291	8,970	8,970	90	90	90
	Murdochite	$PbCu_6O_8 - x(Cl,Br)_{2x}$	cubique	9,21	9,21	9,21	90	90	90
CAS 13455-33-9	Dicobalt orthosilicate	Co_2SiO_4	cubique	8,138	8,138	8,138	90	90	90
CAS 13775-54-7	Dinickel orthosilicate	Ni_2SiO_4	cubique	8,0442- 8,234	8,0442- 8,234	8,0442- 8,234	90	90	90
	Strontium digallium disilicate	$SrGa_2Si_2O_8$	ortho	9,0009	9,484	8,3987	90	90,682	90
	Strontium digallium germinate	$SrGa_2Ge_2O_8$	ortho	9,2056	9,6602	8,5834	90	90,432	90
	Sinnerite	$Cu_6As_4S_9$		9,064	9,83	9,078	90	109,5	107,8
	Painite	$CaZrBaI_9O_{18}$	hexa	8,715	8,715	8,472	90	90	120
	Crichtonite	$(Sr,La,Ce,Y)(Ti,Fe^{3+},Mn)_{21}O_{38}$	rhombo	9,148	9,148	9,148	69,078	69,078	69,078
	Slawsonite	$(Sr,Ca)Al_2Si_2O_8$	mono	8,888	9,344	8,326	90	90,33	90
	Loveringite	$CaTi_{21}O_{38}$	rhombo	9,117	9,117	9,117	69,07	69,07	69,07
	Davidite-(La)	$(La,Ce,Ca)(Y,U)(Ti,Fe^{3+})_{20}O_{38}$	rhombo	9,19	9,19	9,19	68,73	68,73	68,73
	Galaxite	$MnAl_2O_4$	cubique	8,181	8,181	8,181	90	90	90
CAS 12178-54-0	Titanomagnetite	$Fe_3 \cdot xTi_xO_4$ ($x \approx 0.6$)	cubique	8,4237- 8,5348	8,4237- 8,5348	8,4237- 8,5348	90	90	90
	Genthelvite	$Zn_4(BeSiO_4)_3S$	cubique	8,109- 8,149	8,109- 8,149	8,109- 8,149	90	90	90
	Danalite	$Fe_8Be_6Si_6O_{24}S_2$	cubique	8,218- 8,232	8,218- 8,232	8,218- 8,232	90	90	90
	Helvine	$(Fe,Mn)_4(BeSiO_4)_3S$	cubique	8,236- 8,291	8,236- 8,291	8,236- 8,291	90	90	90
	Fingerite	$Cu_{11}O_2(VO_4)_6$		8,158	8,269	8,044	107,1	91,4	106,4
CAS 27532-13-?	Paracelsian	$BaAl_2Si_2O_8$	ortho	9,065- 9,072	9,568- 9,588	8,577- 8,578	90	90,01- 90,21	90
CAS 1302- 52-9	Beryl	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$	hexa	9,197- 9,2736	9,197- 9,2736	9,188- 9,246	90	90	120
CAS 12425-36-4	Titanomaghemite		cubique	8,341	8,341	8,341	90	90	90
	Filipstadite	$(Mn,Mg)_2(Sb_5Fe_5)O_4$	cubique	8,64	8,64	8,64	90	90	90
CAS 12068-86-9	Magnesioferrite	$MgFe_2O_4$	cubique	8,3085- 8,3805	8,3085- 8,3805	8,3085- 8,3805	90	90	90
CAS 12032-52-9	Qandilite	Mg_2TiO_4	cubique	8,44183- 8,4698	8,44183- 8,4698	8,44183- 8,4698	90	90	90
IMA 94-057	Dessauite-(Y)	$(Sr,Pb)(Y,U)(Ti,Fe)_{20}O_{38}$	rhombo	9,197	9,197	9,197	68,75	68,75	68,75
CAS 1302-61-0	Hercynite	$FeAl_2O_4$	cubique	8,0895- 8,1646	8,0895- 8,1646	8,0895- 8,1646	90	90	90
IMA 99-002	Ronneburgite	$K_2MnV_4O_{12}$	mono	8,183	9,247	8,651	90	109,74	90
IMA 99-049	Baumstarkite	$Ag_3(Sb,As)_2SbS_6$	tricli	7,766	8,322	8,814	100,62	104,03	90,22
	Aramayoite	$Ag_3Sb_2(Sb,Bi)S_6$	tricli	7,813	8,268	8,88	100,32	104,07	90,18

n°	Nom	Formule	Système Cristallin	Paramètres de maille a, b, c [Å]			Angles α, β, γ [°]		
CAS 149-32-6	Erythritol	$C_4H_{10}O_4$	quadra	12,81	12,81	6,81	90	90	90
	Marialite	$Na_4Al_3Si_9O_{24}Cl$	quadra	12,060-12,1974	12,060-12,1974	7,572-7,5795	90	90	90
	Mizzonite	$Na_4Al_3Si_9O_{24}$	quadra	12,169	12,169	7,569	90	90	90
	Epididymite	$NaBeSi_3O_7(OH)$	ortho	12,7334-12,74	13,6298-13,63	7,33-7,3467	90	90	90
	Alluaudite	$NaMnFe_2(PO_4)_3$	mono	11,849-12,519	12,533-12,959	6,3973-6,575	90	114,257-115,17	90
CAS 12174-50-4	Scapolite	$(Na,Ca)_4(Al,Si)_6Si_6O_{24}(Cl,CO_3,SO_4)$	tétra	12,069-12,082	12,069-12,082	7,581-576	90	90	90
CAS 7236-42-2	Weddellite	$CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$	tétra	12,371	12,371	7,357	90	90	90
	Picropharmacolite	$Ca_4Mg(AsO_3OH)_2(AsO_4)_2 \cdot 11H_2O$	tricli	13,547	13,5	6,71	99,85	96,41	91,6
	Ferrowyllieite	$(Na,Ca,Mn)(Fe,Mn)(Fe,Mg)Al(PO_4)_3$	mono	11,868	12,382	6,354	90	114,52	90
CAS 12417-81-1	Offretite	$(K_2,Ca,Mg)_25Al_5Si_{13}O_{36} \cdot 15H_2O$	hexa	13,293-13,390	13,293-13,390	7,608-7,598	90	90	120
CAS 12416-09-0	Gonnardite	$(Na,Ca)_2(Si,Al)_5O_{10} \cdot 3H_2O$	quadra	13,0666-13,267	13,0666-13,267	6,6023-6,6632	90	90	90
	Tetranatrolite	$Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$	quadra	13,0666-13,1988	13,0666-13,1988	6,6288-6,6632	90	90	90
CAS 1327-39-5	Meionite	$Ca_4Al_6Si_6O_{24}CO_3$	quadra	12,1164-12,2067	12,1164-12,2067	7,5755-7,581	90	90	90
CAS 12399-54-1	Thomsonite-Ca	$NaCa_2Al_5Si_5O_{20} \cdot 6H_2O$	ortho	13,0809	13,0597	6,6051	90	90	90
	Groatite	$NaCaMn^{2+}2(PO_4)[PO_3(OH)]_2$	mono	12,5435	12,4324	6,7121	90	115,332	90
	Yazganite	$(Mg,Mn)(AsO_4)_3 \cdot H_2O$	mono	12,181	12,807	6,6391	90	112,441	90
	Ferrorosemaryite	$NaFe^{2+}Fe^{3+}Al(PO_4)_3$	mono	11,838	12,347	6,2973	90,00	114,353	90
	Hagendorfitite	$(Na,Ca)MnFe_2(PO_4)_3$	mono	11,9492-11,9721	12,5548-12,5988	6,4966-6,5029	90	114,816-114,841	90
	Rosemaryite	$(Na,Ca,Mn^{2+})(Mn^{2+},Fe^{2+})(Fe^{3+},Fe^{2+},Mg)Al(PO_4)_3$	mono	12,001	12,396	6,329	90	114,48	90
	Mixite	$BiCu_6(AsO_4)_3(OH)_6$	hexa	13,631-13,646	13,631-13,646	5,905-5,920	90	90	120
	Wenkite	$(Ba,K)_4(Ca,Na)_6[(SO_4)_3 (Si,Al)_{20}O_{39}(OH)_2] \cdot 0,5H_2O$	hexa	13,511-13,515	13,511-13,515	7,462-7,465	90	90	120
	Phaunouxite	$Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 11H_2O$	triclin	12,563	12,181	6,205	88,94	91,67	113,44
	Rauenthalite	$Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$	triclin	12,564	12,169	6,195	89,09	79,69	118,58
IMA 97-009	Zalesiite	$(Ca,Y)Cu_6[(AsO_4)_2(AsO_3OH)(OH)_6] \cdot 3H_2O$	hexa	13,583	13,583	5,895	90	90	120
		$Ag_{1,5}Mn_3(AsO_4)_3$	mono	12,262	12,934	6,707	90	113,69	90
CAS 12015-61-1	Bromcarnallite	$KMgCl_3 \cdot 6H_2O$	quadra	13,37	13,37	6,713	90	90	90
	tricadmium tetravanadium hexaphosphate	$Cd_3V_4(PO_4)_6$	mono	12,446	12,547	6,487	90	115,66	90
IMA 98-010	Silvialite	$(Ca,Na)_4Al_6Si_6O_{24}(SO_4,CO_3)$	quadra	12,16	12,16	7,56	90	90	90
IMA 92-014	Nickenichite	$Na_{0,8}Ca_{0,4}(Mg,Fe,Al)_3Cu_{0,4}(AsO_4)_3$	mono	11,882	12,76	6,647	90	112,81	90
	Agardite-Ce	$(Ce,Ca)Cu_6(AsO_4)_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$	hexa	13,605	13,605	5,917	90	90	120

	O'Danielite	$\text{H}_2\text{Na} (\text{Zn,Mg})_3 (\text{AsO}_4)_3$	mono	12,113	12,445	6,793	90	112,87	90
	Johillerite	$\text{Na} (\text{Mg,Zn})_3 \text{Cu} (\text{AsO}_4)_3$	mono	11,87	12,755	6,77	90	113,42	90
	Qingheite-(Fe+)	$\text{Na}_2 (\text{Mn}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}) (\text{Al}, \text{Fe}^{3+}) (\text{PO}_4)_3$	mono	11,856-11,910	12,383-12,411	6,372-6,421	90	114,43-114,45	90
IMA 2000-002	Bradaczekite	$\text{NaCu}_4 (\text{AsO}_4)_3$	mono	12,053	12,432	7,2529	90	117,793	90
	Braitschite	$(\text{Ca}, \text{Na})_7 (\text{Ce}, \text{La})_2 \text{B}_{22}\text{O}_{43} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	hexa	12,1506	12,1506	7,3678	90	90	120

n°	Nom	Formule	Système Cristallin	Paramètres de maille a, b, c [Å]			Angles α, β, γ [°]		
CAS 50-70-4	Sorbitol	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$	mono	4,7907	9,4884	17,7307	90	94,446	90
	Laihunite	$\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_2$	mono	4,805	10,189	17,403	90	91	90
	Lead diVanadium diPhosphate decaOxalate	$\text{PbV}_2\text{P}_2\text{O}_{10}$	mono	5,2306	8,5805	16,79	90	91,01	90
	diBarium Nickel octOxalate diPhosphate	$\text{Ba}_2\text{NiO}_8\text{P}_2$	mono	5,312	8,789	16,06699	90	90,72	90
	Barium diVanadium diPhosphate décaOxalate	$\text{BaV}_2\text{P}_2\text{O}_{10}$	mono	5,2204	9,1702	16,3247	90	92,757	90
IMA 89-057	Barstowite	$\text{Pb}_4[\text{Cl}_6 \text{CO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	mono	4,2023	9,202	16,6608	90	91,829	90

Sources :

<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS>

<http://www.cas.org>

<http://www.ima-mineralogy.org>

<http://webmineral.com/data>

<http://www.mindat.org>

<http://webbook.nist.gov>

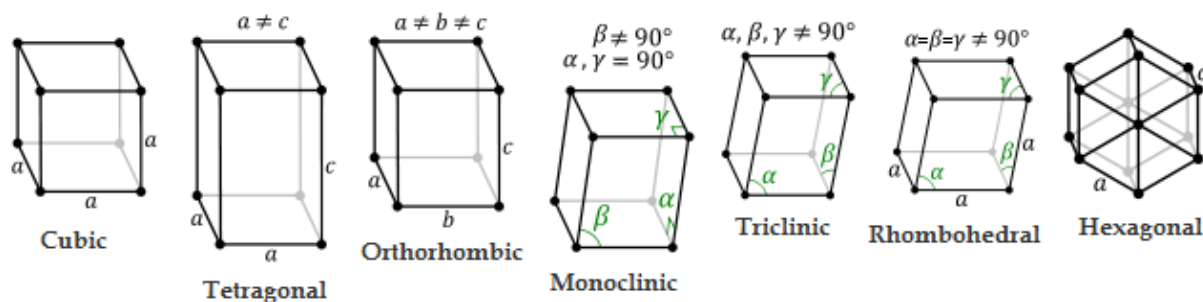
<http://www.searchmining.net>

<http://ntp.niehs.nih.gov/index.cfm>

<http://www.chemicalsfinder.com>

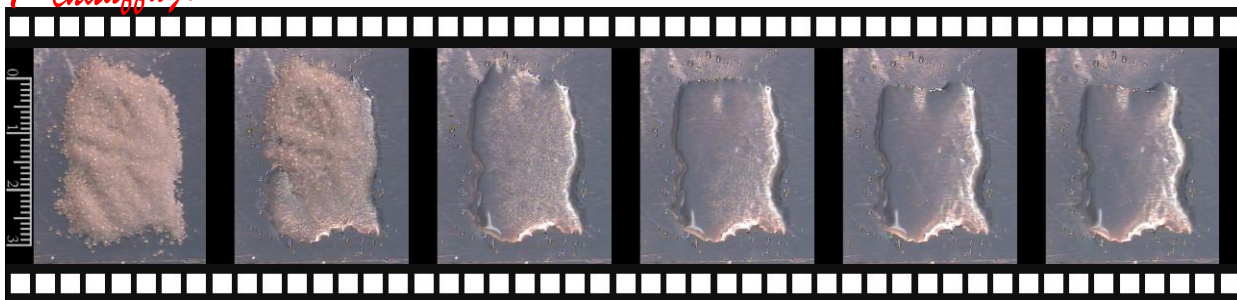
<http://www.wolframalpha.com/entities/minerals>

<http://www.guidechem.com>

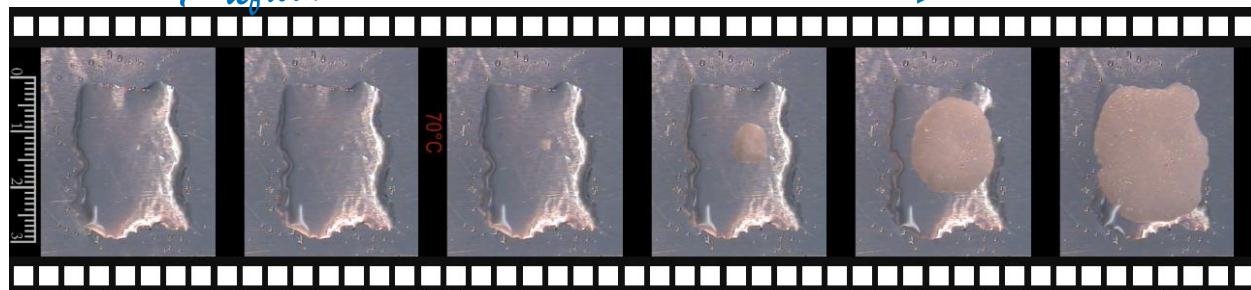


Annexe D : Germination de l'érythritol par l'acide oxalique hydrazide

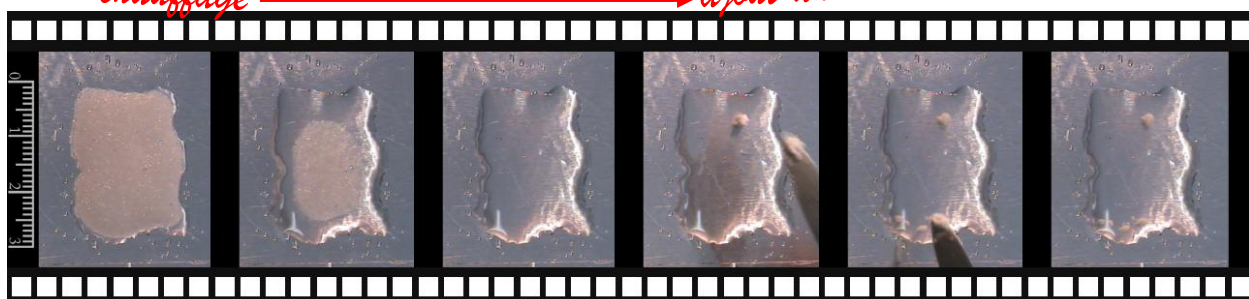
1^{er} chauffage →



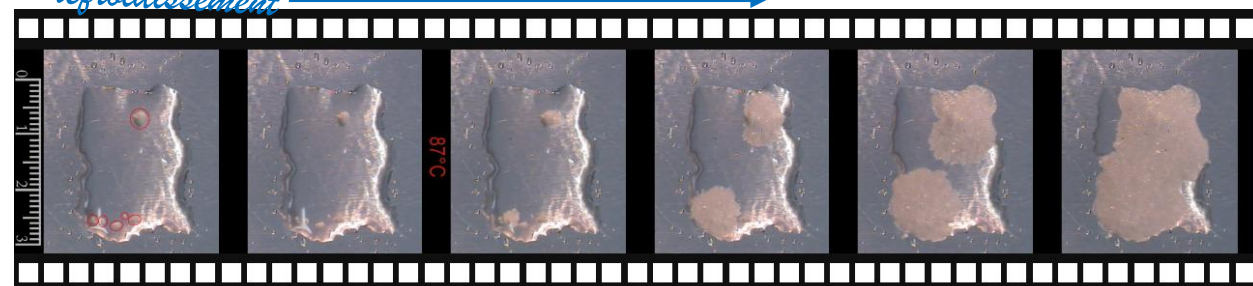
1^{er} refroidissement →



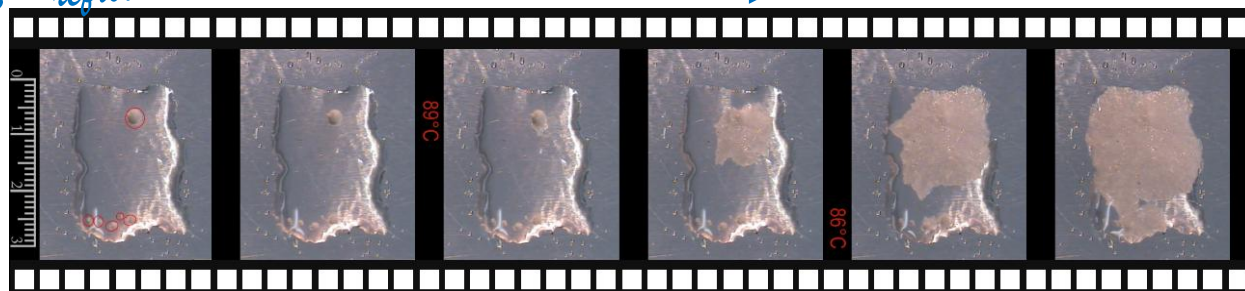
2^{ème} chauffage → *ajout du nucléant*



2^{ème} refroidissement →



3^{ème} refroidissement →

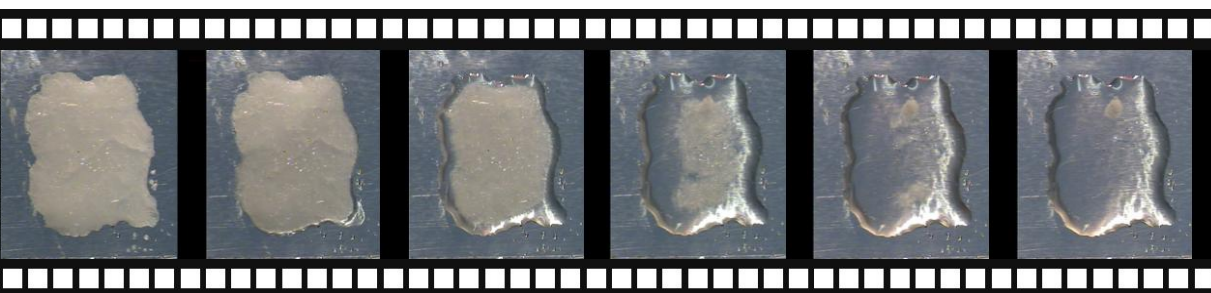


6^{ème} chauffage

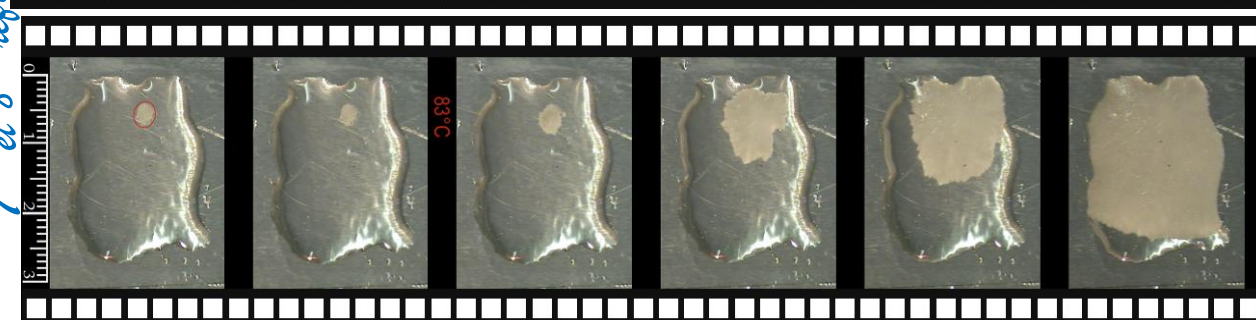
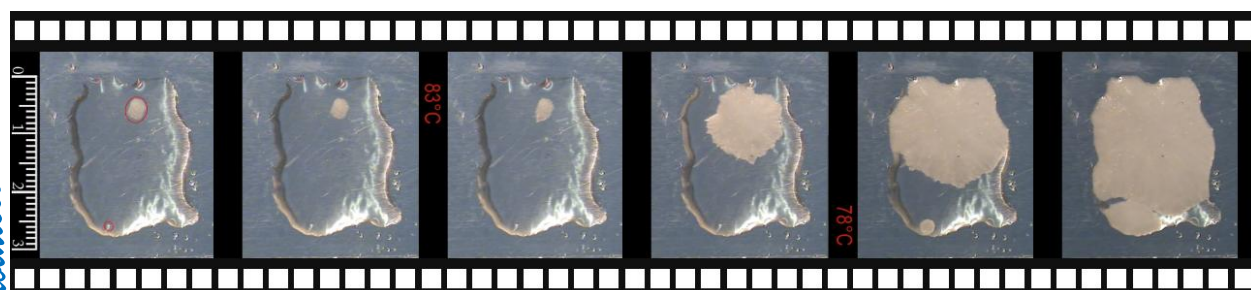
6^{ème} refroidissement

7^{ème} et 8^{ème} refroidissements

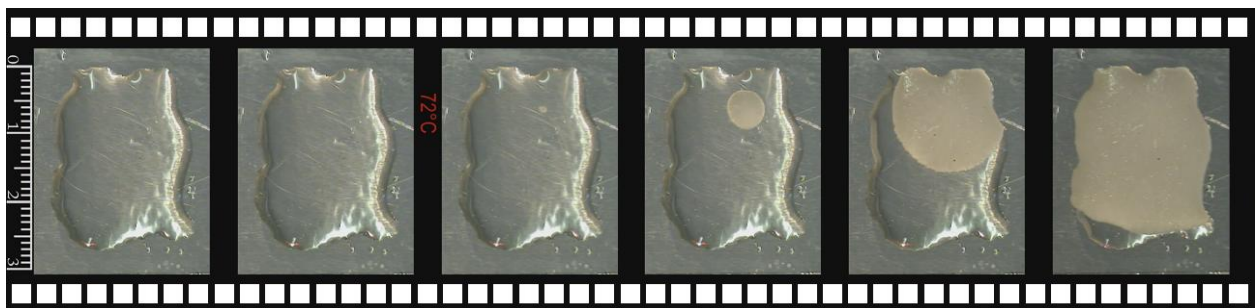
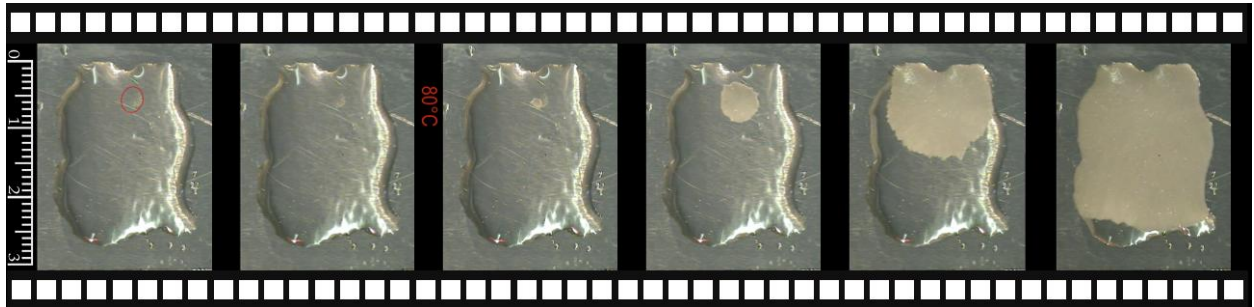
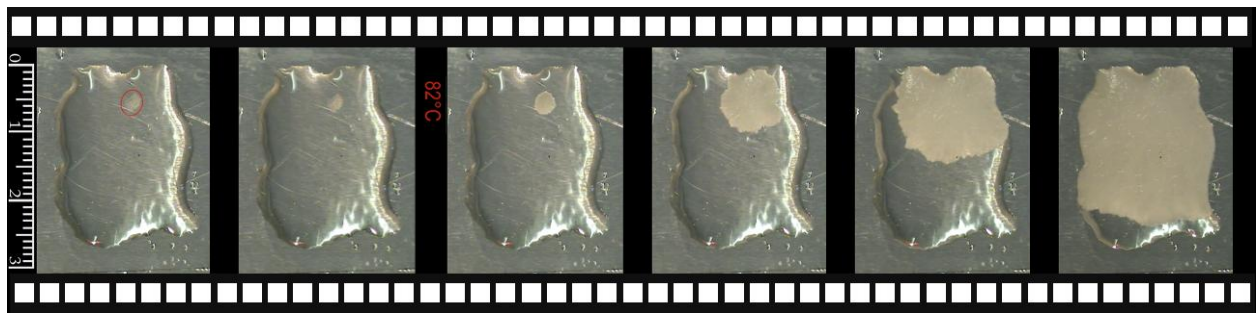
4^{ème} et 5^{ème} refroidissements



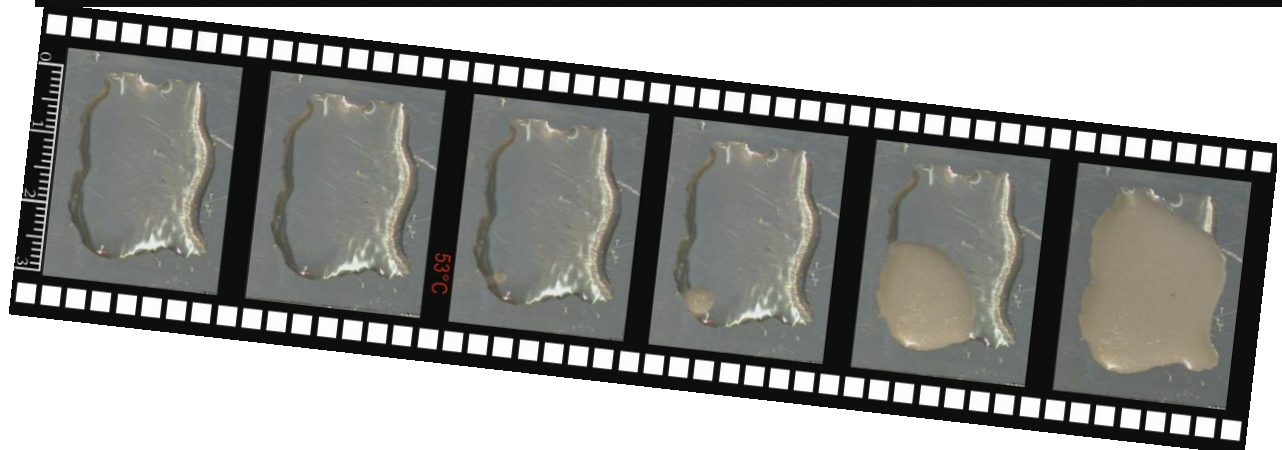
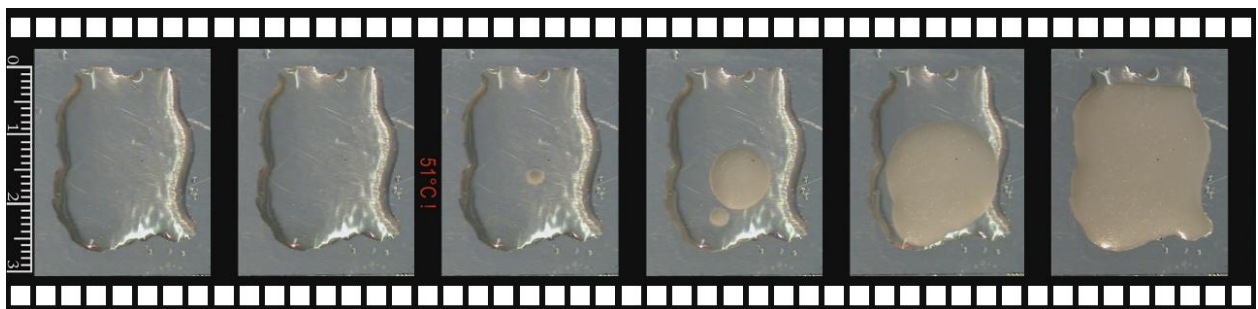
incomplet ?!



refroidissements 9 à 13



agent nucléant dissout !



Annexe E : Essais DSC pour la construction du diagramme de phase binaire LiNO_3 - KNO_3

Fraction molaire de LiNO_3	Transition solide-solide du KNO_3 [°C]	Fusion eutectique [°C]	Liquidus [°C]	Autre transformation [°C]	Courbes DSC
0 %	129,0		333,2		Figure 6-5
10 %	116,8	129,0	299,0	132,0	Figure F-1
20 %	116,1	129,7	260,0	132,5	
35 %	115,5	130,0	181,0	132,6	
40 %	116,7	130,1		132,7	
43 %	117,9	130,2		134,2	Figure 6-8
45 %	117,7	130,0	139,3	137,7	
50 %	117,9	129,5	156,0	137,2	
55 %	117,5	128,9	168,5	136,7	Figure F-2
60 %	116,7	127,8	175,0	135,2	
65 %	116,5	128,2	189,5	135,7	
70 %	117,2	127,9	210,0	135,1	
75 %	80,0	125,8	207,8		
80 %	77,2	125,3	216,1	128,9	Figure F-3
85 %	86,7	125,2	226,6	126,9	
90 %		124,8	240,8		
95 %		125,0	243,0		
100 %			257,7		Figure 6-5

Tableau E-1 : Températures des transformations observées par DSC pour différentes composition du binaire LiNO_3 - KNO_3

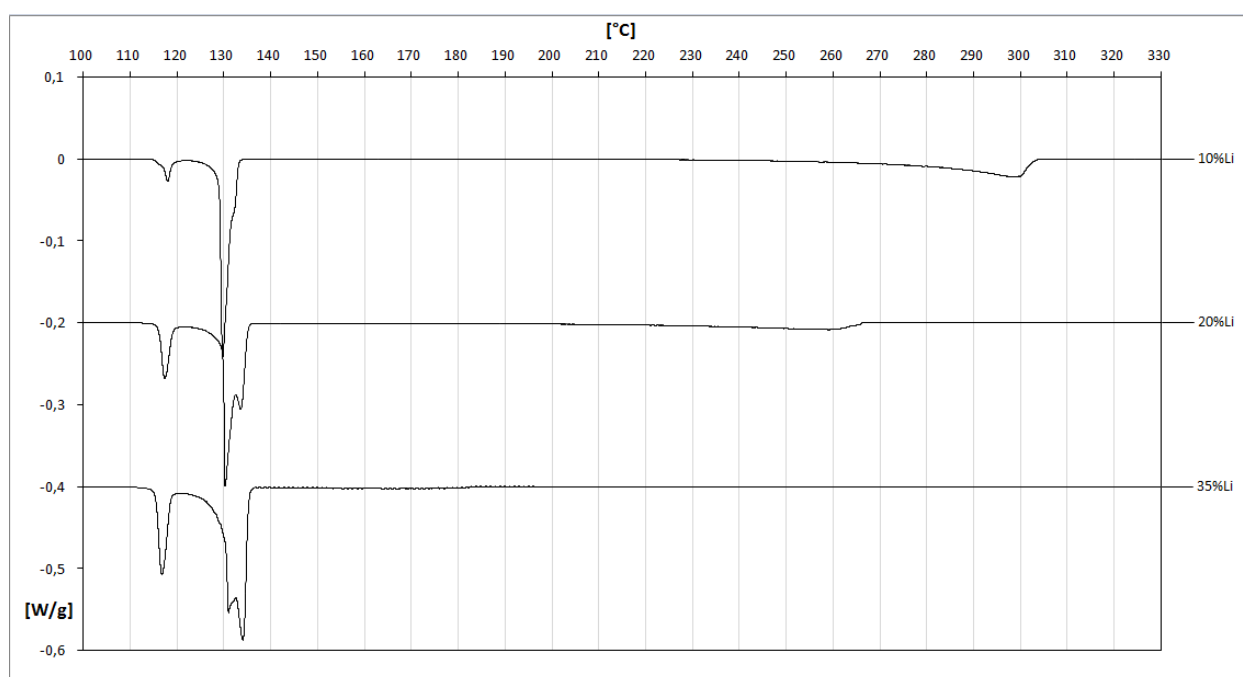


Figure F-1 : Courbes DSC au chauffage à 0,5°C/min avant l'eutectique LiNO_3 - KNO_3

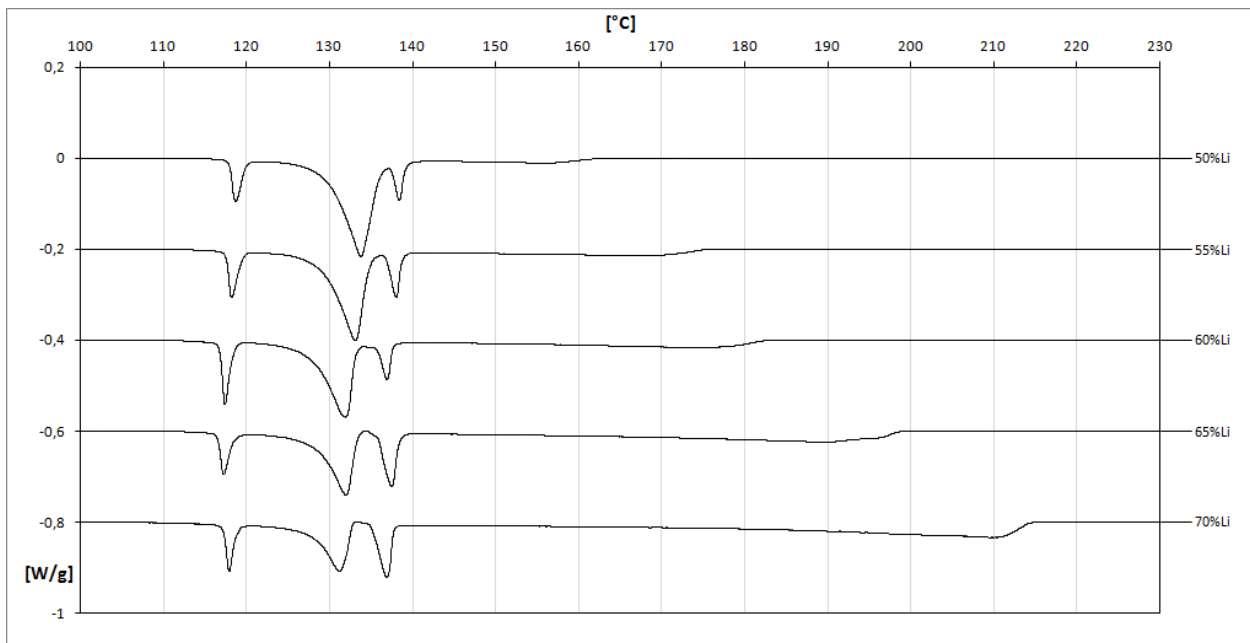


Figure F-2 : Courbes DSC au chauffage à 0,5°C/min après l'eutectique LiNO₃ - KNO₃

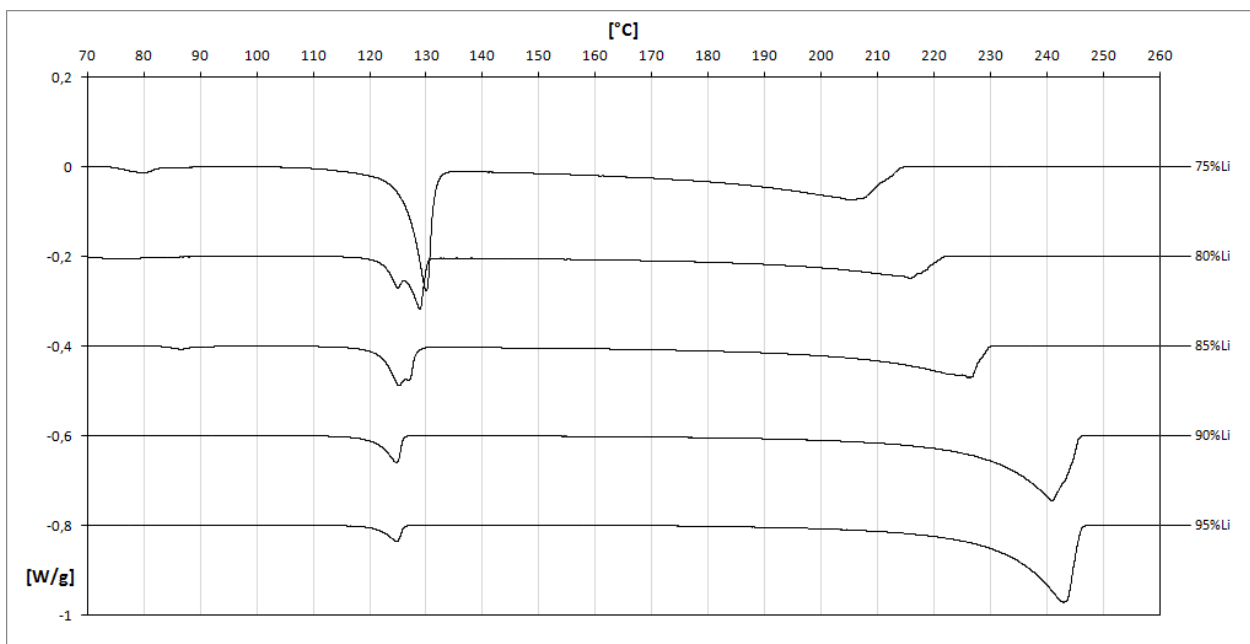


Figure F-3 : Courbes DSC au chauffage à 0,5°C/min après l'eutectique LiNO₃ - KNO₃

Annexe F : Mesure de la chaleur spécifique par DSC

La calorimétrie différentielle à balayage permet de mesurer avec précision le flux thermique nécessaire pour que la température d'un échantillon augmente ou diminue à une vitesse donnée. C'est donc un outil parfaitement adapté pour mesurer l'évolution de la chaleur spécifique d'un matériau en fonction de sa température.

Le DSC131 de Setaram a donc été utilisé pour déterminer les C_p des matériaux ayant présenté de bons comportements pour le stockage de l'énergie par chaleur latente. La détermination d'un C_p nécessite 3 essais réalisés à la même vitesse ($2^\circ\text{C}/\text{min}$ dans notre cas) : un essai *blanc*, réalisé sur un creuset vide ; un essai *étalon* où un matériau aux propriétés bien connues est introduit dans un creuset de même nature que celui utilisé pour le *blanc* ; et enfin un essai avec le matériau dont on cherche à déterminer la chaleur spécifique, toujours contenu dans un creuset identique.

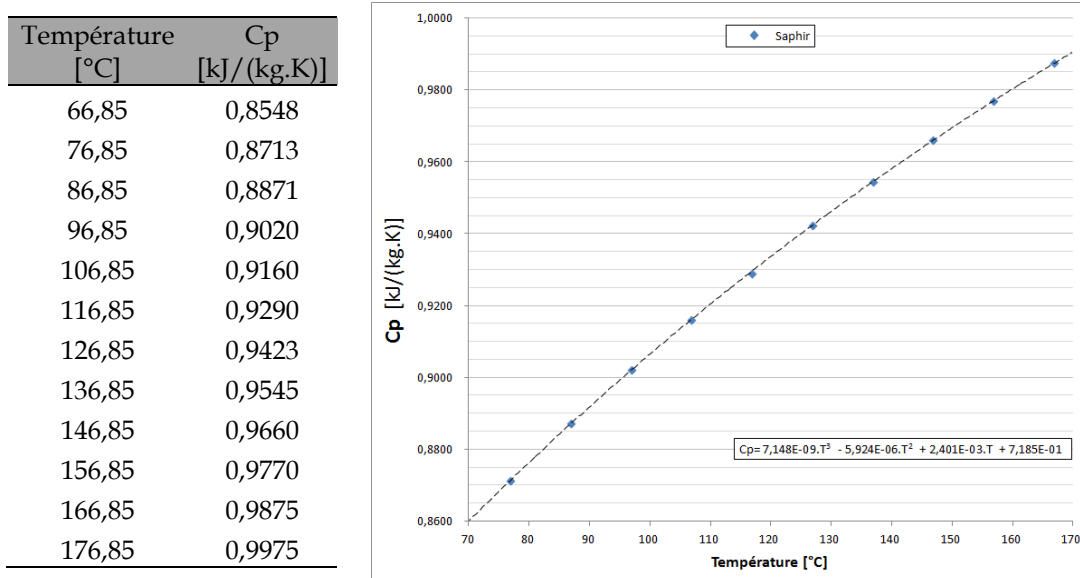


Figure E-1 : Chaleur spécifique du saphir, matériau étalon¹

Pour chaque MCP, plusieurs déterminations du C_p ont été réalisées, puis le calcul d'une moyenne avant la fusion a donné la valeur du C_p solide, et une moyenne après la fusion celle du C_p liquide :

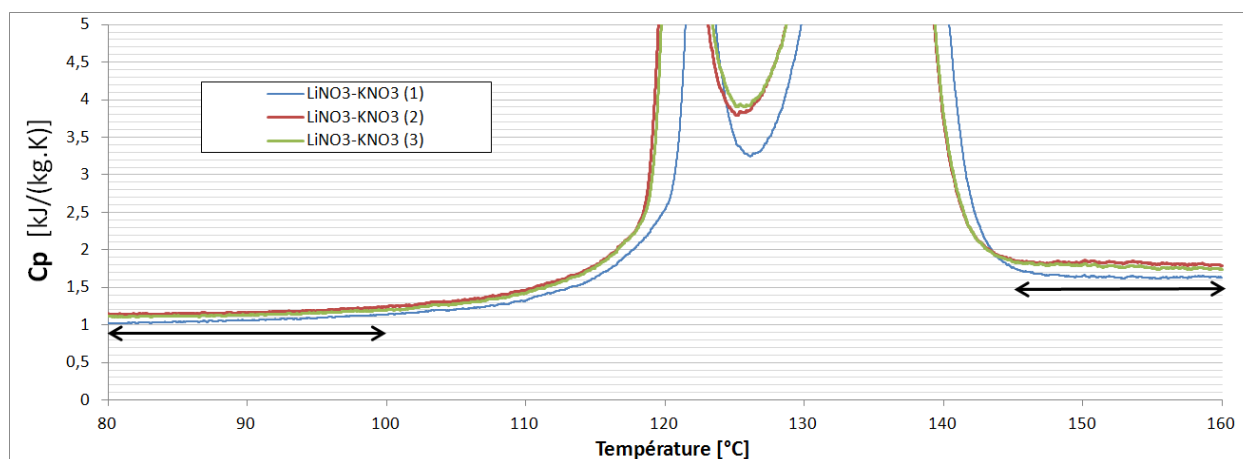


Figure E-2 : Chaleur spécifique de l'eutectique binaire $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$

¹ DITMARS D.A. et. al. J. Res. Nat. Bur. Stand. 87 (2): 159-163. (1982)

Annexe G : Variation d'enthalpie massique des MCP

À partir des données de chaleur latente et de chaleurs sensibles (Tableau G-1), et à partir des thermogrammes obtenus par DSC pour une vitesse proche de l'équilibre thermodynamique (0,1°C/min), ont été tracées les variations d'enthalpie des différents MCP retenus pour l'application de stockage thermique dans la gamme 85 - 135°C.

Les résultats obtenus sont comparés, sur la Figure G-1, à la variation d'enthalpie d'une masse équivalente d'eau liquide sous pression, stockant l'énergie sous forme de chaleur sensible.

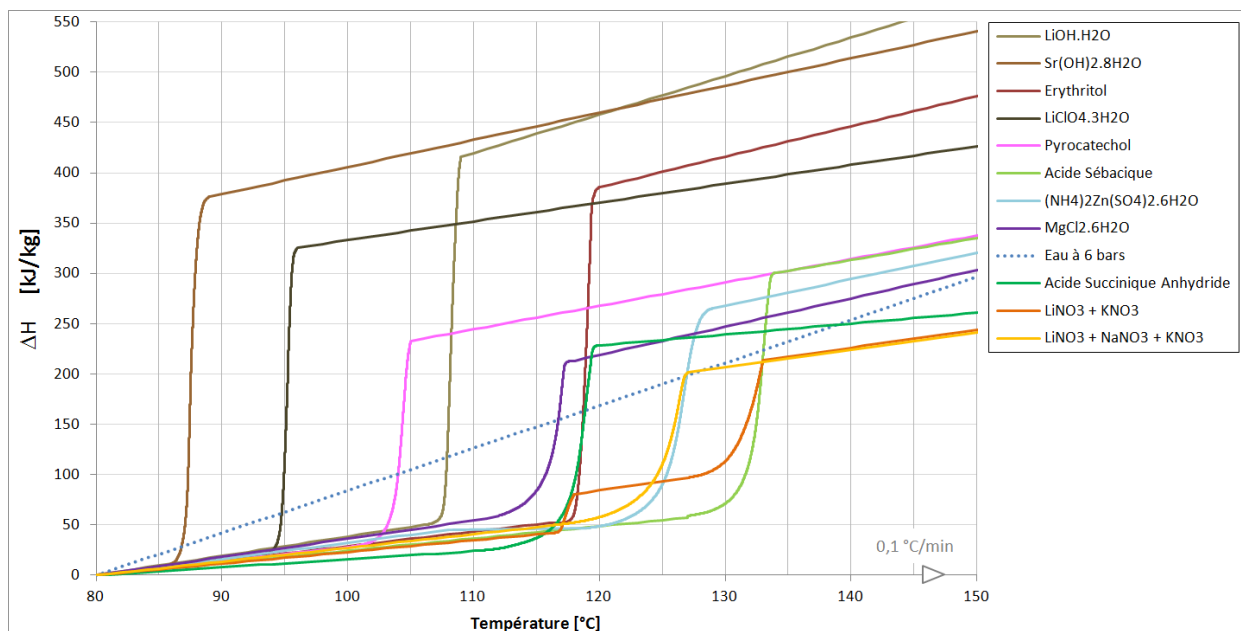


Figure G-1 : Variation d'enthalpie des MCP ayant montré un comportement adapté au stockage thermique, en comparaison avec celle de l'eau sous pression, lors d'un chauffage à faible vitesse

Nom	Formule	T fusion [°C]	Chaleur Latente [kJ/kg]	Cp Solide [kJ/(kg.K)]	Cp Liquide [kJ/(kg.K)]
Organiques					
Acide Sébacique	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	131 - 133	243	1,219 90-110°C	2,176 145-160°C
Acide Succinique Anhydride	C ₄ H ₄ O ₃	118 - 121	189	0,793 80-100°C	1,083 140-160°C
Erythritol	C ₄ H ₁₀ O ₄	117 - 119	338	1,444 85-105°C	3,028 140-160°C
Pyrocatechol	C ₆ H ₆ O ₂	102 - 104	214	1,398 80-90°C	2,330 120-140°C
Sels hydratés					
Sulfate de Zinc Ammonium	(NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ .6H ₂ O	123 - 128	222	1,614 80-100°C	2,633 140-160°C
Chlorure de Magnésium	MgCl ₂ .6H ₂ O	115 - 117	166	1,814 80-100°C	2,816 135-155°C
Hydroxyde de Lithium	LiOH.H ₂ O	108 - 109	378	1,924 80-100°C	3,832 130-150°C
Perchlorate de Lithium	LiClO ₄ .3H ₂ O	95 - 96	311	1,545 80-90°C	1,866 120-140°C
Hydroxyde de Strontium	Sr(OH) ₂ .8H ₂ O	86 - 88	369	1,633 75-80°C	2,701 110-130°C
Eutectiques					
30%LiNO ₃ - 52%KNO ₃ - 18% NaNO ₃		117 > 135	165	1,363 85-105°C	1,724 140-160°C
34%LiNO ₃ - 66%KNO ₃		119 - 121	176	1,158 80-100°C	1,803 145-160°C

Tableau G-1 : Gamme de température de fusion, chaleur latente et chaleurs sensibles des MCP retenus

Annexe H : Paramètres d'entrée du modèle

Choix du type de stockage

Dimensions de la cuve

Position et maillage

Stockage Thermique

Type de stockage : Stockage thermique

☐ Stock Sensible ☒ Stock Latent

Energie kWh

Hauteur d'un ballon 1.41 m

Diamètre d'un ballon 0.95 m

Volume total de stockage 1000 L

Calorifuge : Laine de roche Conductivité thermique 0.037 W/m /K Epaisseur 0.1 m

Tuyauterie de raccordement

Longueur éq. thermique m

Longueur éq. hydraulique m

Diamètre m

Epaisseur calorifuge 0.1 m

Vitesse m / s

Reynolds

Cuve

☒ Horizontale ☐ Verticale

Nb mailles (-2) 8

Nodules

rayon interne 0.0281 m

rayon externe 0.0301 m

conductivité paroi 235 W/m°C

taux remplissage 0.99

☐ Sphères ☒ Cylindres

longueur cylindre 1.1 m

Nb nodules total 191

Stockage MCP

Matériau MgCl2.6H2O

T fusion MCP 117 °C

T cristallisation MCP 115 °C

Chaleur Latente MCP 166000 J/kg

Cp Solide 1702 J/kg°C

Cp Liquide 2715 J/kg°C

Conductivité Solide 0.704 W/m°C

Conductivité Liquide 0.570 W/m°C

Masse volumique Solide 1570 kg/m3

Masse volumique Liquide 1450 kg/m3

A germinat* 50

B germinat* 15000

Paramétrage

pas de temps deltaT 30 s

coef. transfert fluide/nodule 120 W/m²°C

coeff. pertes cuve (maille) 0 W/m²°C

coeff. pertes cuve (Top) 0 W/m²°C

coeff. pertes cuve (Bottom) 0 W/m²°C

Précédent Suivant >>

Géométrie des nodules

Choix du MCP

Le pas de temps des calculs peut être imposé par l'utilisateur, ou calculé à partir des conditions de stabilité.

Les coefficients de pertes thermiques à travers les parois isolées de la cuve peuvent être estimés assez fidèlement à partir des épaisseurs des couches isolantes et leur conductivité thermique.

Le coefficient de transfert thermique convectif entre le fluide caloporteur et les nodules est le plus délicat à estimer à partir de corrélations. Il dépend de la géométrie des nodules, de leur empilement et de la nature de l'écoulement. La valeur expérimentale de $120 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ a été mesurée par BEDECARRATS et FALCON pour un empilement de nodules sphériques. Ce coefficient devra faire l'objet d'une détermination expérimentale pour les nodules cylindriques, selon le sens et la nature de l'écoulement.